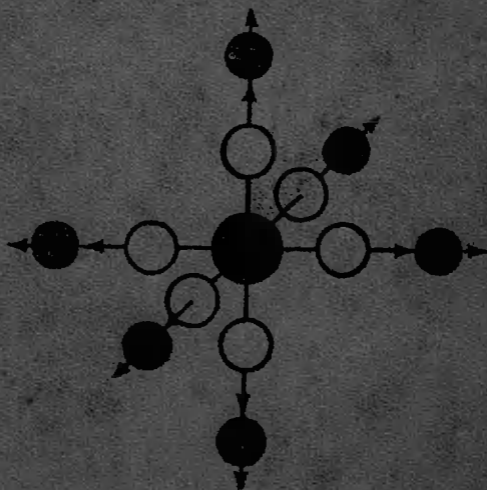


Н.Н.КРИСТОФЕЛЬ

ТЕОРИЯ  
ПРИМЕСНЫХ  
ЦЕНТРОВ  
МАЛЫХ  
РАДИУСОВ  
В ИОННЫХ  
КРИСТАЛЛАХ



Н. Н. КРИСТОФЕЛЬ

ТЕОРИЯ  
ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ  
МАЛЫХ РАДИУСОВ  
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

---

под редакцией К. К. РЕБАНЕ

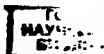
Контрольный экземпляр



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
Москва 1974

531.9  
К 82  
УДК 539.1

74-28108a



Д4

34008

Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. Н. Н. Кристофель. Монография. Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М., 1974 г.

Книга посвящена последовательному и многостороннему изложению микроскопической теории оптически активных примесных центров в ионных кристаллах, заполняющей известный пробел в изданной до сих пор научной литературе. Рассматриваются электронные и колебательные состояния кристалла с дефектом, электрон-фононное взаимодействие, искажение решетки, форма спектральных полос, различные свойства примесных центров и физические процессы с их участием, эффекты, связанные с вырождением электронных состояний при наличии вибронного взаимодействия, отклонением от приближения Кондона и т. д. Излагаются и широко применяются метод Хартри—Фока и метод функций Грина для локализованных возмущений. Уделено внимание количественному аспекту теории и связи ее с экспериментом. Дан обзор развития теории примесных центров и приведен обширный список литературы по предмету.

Рисунков 51. Таблиц 25. Библ. назв. 920.

© Издательство «Наука», 1974 г.

*Николай Николаевич Кристофель*

ТЕОРИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ МАЛЫХ РАДИУСОВ  
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

М., 1974 г., 336 стр. с илл.

Редактор *Л. П. Русакова*

Техн. редактор *И. Ш. Аксельрод*

Корректор *З. В. Автонева*

Сдано в набор 1/XII 1973 г. Подписано к печати 20/VI 1974 г. Бумага 84x108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Физ. печ. л. 10,5 Условн. печ. л. 17,64. Уч.-изд. л. 18,33. Тираж 3300 экз.  
Т 11283. Цена книги 1 р. 80 к. Заказ № 239.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы  
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

4-я типография изд-ва «Наука», Новосибирск, 77, ул. Станиславского, 25.

20403—090  
К 053(02)—74 118-74

Предисловие . . . . .	6
Глава 1. Введение . . . . .	9
§ 1. Примесные центры в ионных кристаллах . . . . .	9
§ 2. О развитии теории примесных центров . . . . .	18
Глава 2. Примесный центр в статической решетке . . . . .	44
§ 1. Основные приближения и уравнения Хартри—Фока для кристалла . . . . .	44
1. Адиабатическое приближение (44). 2. Об уравнениях Хартри—Фока для кристалла (47).	
§ 2. Локальные и псевдолокальные состояния электронов кристалла с примесным центром . . . . .	51
1. Общие замечания (51). 2. Электронные состояния примесного кристалла в схеме сильной связи (54). 3. Пример кристалла с $s$ -зоной (61).	
§ 3. Энергия примесного иона в статической решетке . . . . .	69
1. Общее выражение энергии примесного иона (69). 2. Выражение энергии в терминах приближенных волновых функций (73).	
§ 4. Приближенные волновые функции ионов в кристалле . . . . .	79
Глава 3. Динамика кристаллической решетки с примесным центром . . . . .	88
§ 1. Общие сведения о влиянии дефектов на колебания кристалла . . . . .	88
§ 2. Теория локальных колебаний кристаллов типа NaCl . . . . .	95
§ 3. Искажение зонных колебаний примесью . . . . .	104
1. Общая теория (104). 2. Искажение зонных колебаний в KCl (108).	
§ 4. Колебательная релаксация . . . . .	112
§ 5. Псевдолокальные колебания и квазимолекулярная модель колебаний примесного центра . . . . .	116
1. Псевдолокальные колебательные состояния (116). 2. Квазимолекулярная модель (118).	
§ 6. Проявления локальных и псевдолокальных колебаний в физических процессах . . . . .	120
1. Инфракрасное поглощение (120). 2. Комбинационное рассеяние света (127). 3. Неупругое рассеяние нейтронов (128). 4. Эффект Мёссбауэра на примесном ядре (130). 5. Теплоемкость примесных кристаллов (132). 6. Фононная теплопроводность (133).	

Глава 4. Адиабатический потенциал примесного центра . . .	137
§ 1. Адиабатический потенциал и искажение решетки . . .	137
§ 2. Симметрия колебаний, взаимодействующих с электронами примеси . . .	143
§ 3. Колебательная неустойчивость примесных центров . . .	146
§ 4. Электронно-колебательное взаимодействие в центре малого радиуса и квазимолекулярная модель . . .	154
§ 5. Простой примесный центр в квазимолекулярной модели. Полносимметричные колебания . . .	158
Глава 5. Электронно-колебательные спектры примесных центров . . .	164
§ 1. Введение . . .	164
§ 2. Полуклассическое приближение. Простой пример . . .	168
§ 3. Квантовомеханический расчет спектральных характеристик методом моментов . . .	173
§ 4. Квазилинейчатая структура электронно-колебательных спектров . . .	178
§ 5. Безызлучательные переходы . . .	184
§ 6. Оптические переходы между локальным и зонными состояниями . . .	190
Глава 6. Расчеты свойств конкретных центров . . .	195
§ 1. Вычисление составляющих энергии примесного центра 1. Энергии взаимодействия ионов (195). 2. Внутренняя энергия примеси и энергия перехода при неподвижных ядрах (202).	195
§ 2. Результаты для взаимодействий ионов в системах типа $KCl-Tl$ . . .	206
§ 3. Расчет свойств центра $KCl-Tl$ . Спектры поглощения и люминесценции 1. Искажение решетки и адиабатический потенциал (210). 2. Спектры поглощения и люминесценции (214).	210
§ 4. Влияние $Tl^+$ на электронные состояния соседних ионов . . .	221
§ 5. Изоструктурные активаторные центры . . .	226
§ 6. Искажение решетки около некоторых центров . . .	232
Глава 7. Оптические свойства центров, связанные с вырожденностью электронных состояний и неадиабатичностью . . .	236
§ 1. Эффект Яна—Теллера в примесных центрах . . . 1. Основные формулы (236). 2. $F_{1u}$ -состояние октаэдрального центра (238). 3. Уточнение теории и эффект второго порядка (246).	236
§ 2. Эффект Яна—Теллера в $KCl-Tl$ и некоторые его проявления . . . 1. ${}^3F_{1u}$ -состояние в $KCl-Tl$ (249). 2. Низкотемпературная поляризация излучения «изотропных» примесных центров (254).	249
§ 3. Влияние одноосных деформаций на спектры . . .	261
§ 4. Расщепления в $A$ -полосах поглощения и излучения 1. Полосы поглощения (268). 2. Полосы излучения (273).	268

§ 5. Нарушения приближения Кондона . . . . .	276
1. Основные следствия зависимости матричного элемента перехода от координат ядер (276). 2. О виде оптических спектров при наличии двух близких возбужденных уровней (282). 3. Об изменении электронной волновой функции в процессе колебательной релаксации возбужденных состояний (289). 4. Ковалентность связей активатора с окружением и интерпретация спектров поглощения систем типа $KCl - Ag^+$ (292).	
Приложение 1. Электронные и колебательные состояния идеальных щелочно-галогидных кристаллов	298
Приложение 2. Молекулярные примесные центры в щелочно-галогидных кристаллах . . . . .	309
Литература . . . . .	314

Теория примесных центров представляет собой важную главу теории твердого тела. В результате многочисленных работ последнего времени здесь был достигнут определенный успех. Все же обширный круг соответствующих проблем изучен весьма неравномерно. Неравномерно развита теория и в отношении различных конкретных веществ. Наиболее подробно теория примесных центров разработана для ионных кристаллов, в частности, щелочно-галлоидных.

В физической литературе по твердому телу теория примесных центров получила, однако, скромное отображение, а в соответствующих учебниках почти вообще затрагивается. Исключением является лишь традиционная теория кристаллического поля и ее приложения, которой посвящены, например, книги Ельяшевича, Бальхаузена, Аблова и Берсукера, Шлефера и Глимана [1—4] и другие. В самое последнее время вышла книга [919] коллектива авторов во главе с С. В. Вонсовским, посвященная обстоятельному изложению современного состояния теории примесных ионов с незаполненной  $d$ -оболочкой. Теория  $F$ -центров рассматривается в монографиях Пекара [5] и Маркхэма [6]. Наиболее широко современная теория примесных центров в ионных кристаллах освещается в книге под редакцией Фаулера [7]. Из общих вопросов теории примесных центров теория квазилинейчатых электронно-колебательных спектров изложена в книге Ребане [8], а теория колебаний дефектных кристаллических решеток — в книге Марадудина, Монтролля и Вейсса [9] и Марадудина [10]. В остальном соответствующая информация разбросана по большому числу оригинальных статей. Из обзоров по теории примесных центров можно отметить [11—34].

Имеется сборник статей по теории центров окраски [35], большое число оригинальных работ собрано в сборниках трудов конференций по динамике кристаллических

решеток [36] и локализованным возбуждениям в твердых телах [37]. Экспериментальный аспект физики центров окраски и их основные свойства отражены в книге Шульмана и Комптона [38].

Настоящая книга посвящена более или менее последовательному изложению теории примесных центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах. Конечной целью этой теории является объяснение разносторонних, главным образом оптических, свойств этих кристаллов. При этом наряду с качественным значительное внимание уделено и количественному аспекту теории.

Глава 1 книги является вводной, глава 2 посвящена электронным состояниям кристалла с примесью, а глава 3 — колебательным состояниям. В главе 4 рассматривается электрон-фононное взаимодействие в примесном центре. Глава 5 посвящена теории электрошо-колебательных спектров, а в главе 6 изложены результаты различных конкретных расчетов спектральных характеристик и других свойств центров. Заключительная глава посвящена специфическим явлениям, имеющим место для вырожденных электронных состояний.

Центральным объектом приложения теории является фосфор  $KCl-Tl$ . Собственно центры окраски затрагиваются лишь вскользь (дырочные центры окраски вообще не рассматриваются), их теория содержится в указанных книгах других авторов. Не рассматриваются также центры, образованные примесями с достаивающимися электроинными оболочками в ионных кристаллах, за исключением общей теории, не требующей уточнения конкретной природы центра. Свойства таких центров обычно обсуждаются в связи с теорией кристаллического поля.

При нынешнем быстром развитии науки существует реальная опасность определенного устаревания материала к моменту выхода книги в свет. Поэтому читателю следует рассматривать настоящую книгу как попытку отображения состояния вещей на определенном уровне развития и быть готовым к тому, что в текущей научной литературе он найдет множество работ, трактующих излагаемые вопросы гораздо глубже и шире.

Приводимый список литературы ни в коем случае не претендует на полноту, но автор пытался ссылками указать на другие направления развития теории, теорию дру-

гих конкретных систем и т. д. В тексте книги не используются также ссылки на фамилии авторов конкретных работ как в целях экономии места, так и по причине трудности выделения отдельных авторов, поскольку решение большинства вопросов было достигнуто независимыми усилиями многих лиц.

Автор надеется, что настоящая книга способна принести некоторую пользу лицам, работающим в области теории и спектроскопии твердого тела, в том числе и интересующимся теорией экспериментаторам. Она может быть также использована аспирантами и студентами старших курсов. Для чтения книги достаточно знания квантовой механики, основ теории твердого тела и теории групп (применительно к точечным группам симметрии) в объеме обычных университетских курсов.

Работа автора книги в области теории примесных центров началась под руководством М. И. Петрашень. Настоящая книга является в значительной мере воплощением идей М. И. Петрашень. Автор приносит М. И. Петрашень глубокую благодарность за многолетнее внимание и поддержку.

Автор благодарен К. К. Ребане и коллегам из группы теории твердого тела Института физики и астрономии АН ЭССР, контакт с которыми во многом способствовал появлению настоящей книги. Ценимым был также контакт с коллективом тартуских экспериментаторов, руководимым Ф. Д. Клементом и Ч. Б. Луцником, которым автор искренне благодарен. Автор выражает признательность и благодарность своим сотрудникам и ученикам, особенно Г. С. Завту, внесшему значительный вклад в разработку изложенного материала (в частности, § 6 гл. 3 и Приложение написаны совместно с Г. С. Завтом). Научные обсуждения с И. В. Абаренковым, М. Г. Веселовым, Я. Я. Кирсом, Н. Е. Луцник, П. П. Павииским, С. И. Пекаром, Ю. Е. Перлиным, Г. Е. Пикусом, И. К. Плявиль, Т. К. Ребане, А. И. Стехановым, К. Б. Толпыго, В. В. Хижняковым и многими другими были весьма полезными. Автор благодарит К. К. Ребане, взявшего на себя труд редактирования книги и сделавшего ценные замечания при подготовке рукописи.

## ВВЕДЕНИЕ

## § 1. Примесные центры в ионных кристаллах

В кристалле всегда имеется некоторое количество собственных и примесных дефектов решетки. Их присутствие вызывает дальнейшее существенное расширение разнообразия физических свойств твердых тел. Возможность регулирования характера и числа дефектов позволяет, в известной мере, управлять этими свойствами. С дефектами прямо или косвенно связано большинство практических применений процессов, происходящих в кристаллах. Уже на относительно раннем этапе развития в физику твердого тела прочно вошли понятия различных центров-дефектов: доноров и акцепторов, центров люминесценции и окраски, центров рассеивания, захвата, рекомбинации, тушения и т. д.

Несколько особое место в физике твердого тела занимают ионные кристаллы и в особенности щелочно-галогидные соединения. Благодаря своему относительно простому строению они служат объектами исследования, на примере которых разрабатывается теория неметаллических кристаллов и примесных центров в них. Различные дефектные центры в них изучены подробно экспериментально. Они находят важнейшие практические применения в качестве кристаллофосфоров, рабочего тела в дозиметрических устройствах, оптических квантовых генераторов, спектральных преобразователей, элементов памяти электронных вычислительных машин и т. д.

В частности, щелочно-галогидные кристаллы представляют наряду с кристаллами инертных газов наиболее благоприятную базу для создания количественной теории примесных центров из «первых принципов».

Познакомимся с моделями некоторых наиболее важных центров в щелочно-галогидных кристаллах, проявляющихся в оптических спектрах. Такие центры могут образовываться в результате внедрения в кристалл чуже-

родных ионов или атомов (молекул), либо в результате захвата электронов и дырок собственными дефектами кристаллической решетки. Их можно разделить на следующие классы: 1) примесь в узле решетки, 2) примесь в узле решетки в соседстве с точечными дефектами основания, 3) примесь в междоузлии, 4) электроны и дырки, локализованные на вакансиях и их агрегатах, 5) примесь у линейных и двумерных дефектов решетки, 6) электроны и дырки по соседству с точечными дефектами и «аномальные» состояния электроинной системы кристалла (матрицы).

Полезным оказывается также условное разделение на центры малых и больших электронных радиусов. Для первых электронное облако локализовано в объеме с линейными размерами порядка расстояния до ближайших соседей. В случае центров больших радиусов электронное облако распространяется на большое число ячеек кристалла. Возможны, конечно, центры «промежуточного радиуса». Очевидно, эффективный радиус центра может существенно изменяться с электронным состоянием.

Общий характер спектра поглощения кристалла типа щелочно-галогидного, содержащего всевозможные оптические активные центры, следующий. Основное поглощение света, обусловленное электронными возбуждениями регулярной решетки кристалла, начинается в ультрафиолетовой области. От границы основного поглощения (лежащей около 6—8 эв) в коротковолновую сторону распространяется интенсивный сплошной спектр, обнаруживающий структуру. Его длинноволновая часть сопоставляется в основном экситонным возбуждениям.

В сторону более длинных волн от основного поглощения в области прозрачности идеального кристалла наблюдаются полосы поглощения, обязанные возбуждению ионов матрицы (анионов) по соседству с дефектами решетки. Другими словами, это полосы локализованных на дефектах экситонов. Например, так называемая  $\alpha$ -полоса возникает при переходе электрона с внешней электронной оболочки иона галоида на соседнюю анионную вакансию. Аналогичный переход на анионную вакансию, уже содержащую электрон ( $F$ -центр), приводит к возникновению  $\beta$ -полосы. Подобных полос может быть много и спектрально они могут перекрываться друг с другом.

Далее, в области еще меньших энергий находятся полосы поглощения, связанные с электронными переходами внутри примесных ионов (молекул). В этих полосах обычно возбуждается свечение кристалла — это полосы поглощения центров люминесценции. Обычно одному центру принадлежит несколько спектральных полос. Примерно в этой же спектральной области расположены  $V$ -полосы, обусловленные переходами в дырочных центрах окраски.

Наиболее традиционным классом активирующих примесей в щелочно-галогидных кристаллах являются ионы тяжелых металлов:  $Tl^+$ ,  $In^+$ ,  $Ga^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и т. д. Используются также ионы типа  $Ag^+$  и  $Mn^{2+}$ , редкоземельные ионы и другие. Более широкое применение анионных примесей наблюдается лишь в последнее время, за исключением традиционных водорода и дейтерия.

В относительно длинноволновой области расположены полосы поглощения электронных центров окраски:  $F$ -,  $F_A$ -,  $R$ -,  $M$ -,  $N$ -полосы и другие. Одному центру может соответствовать несколько полос, нередко перекрывающихся с полосами других центров. Например, на коротковолновом спаде  $F$ -полосы расположена  $K$ -полоса, сопоставляемая с переходом в более высокие связанные возбужденные состояния  $F$ -центра. Следующие в коротковолновом направлении  $L$ -полосы сопоставляются уже с переходами с основного уровня  $F$ -центра в возбужденные состояния несвязанного характера. В область самой  $F$ -полосы попадают несколько полос, относимых к  $M$ -центру. Еще более длинноволновые полосы поглощения дают центры, образовавшиеся в результате захвата дополнительного электрона уже упомянутыми электронными центрами окраски. Таковы  $F'$ -,  $M'$ -,  $R'$ - и  $N'$ -полосы.

Спектры излучения центров сдвинуты по сравнению с сопряженными полосами поглощения в сторону меньших энергий (стоксово смещение). Люминесценция в данной полосе центра возможна и при возбуждении в более коротковолновых полосах поглощения, не связанных обязательно с данным центром, вследствие многообразия процессов передачи энергии возбуждения в кристалле.

Ширина спектральных полос рассматриваемых центров порядка нескольких десятых эв. Это уширение

наряду со стоковым смещением является следствием сильного взаимодействия оптических электронов центра с колебаниями решетки.

Возбуждения фононной подсистемы кристалла приводят к появлению полюс поглощения в инфракрасной области. Тонкие расщепления различной природы в системе энергетических состояний центров могут привести к наличию поглощения и в микроволновой области. Таким образом, наличие примесных центров влияет на спектр кристалла в весьма значительном интервале частот.

Определение модели центра, соответствующего данной спектральной полосе, и приписывание ее определенному переходу в этом центре является сложной задачей, требующей многостороннего подхода. Основными экспериментальными методами здесь являются: а) исследование специфических физико-химических условий возникновения данного центра, б) спектральные исследования наряду с данными эффектов Зеемана и Штарка, в) методы электронного и ядерного парамагнитного резонансов, г) исследование поляризованной люминесценции и пьезоспектроскопического эффекта, д) исследование магнитооптических эффектов, е) исследование спектров рассеяния света. Эти методы, естественно, комбинируются с предварительным теоретико-спектроскопическим анализом. Веская роль принадлежит также теоретическому расчету свойств данного центра.

Примесные центры, образованные замещением иона основания в узле решетки (типа NaCl) чужеродным ионом без избыточного заряда, обладают полной точечной симметрией решетки  $O_h$ . Их называют также нормальными центрами люминесценции, или центрами I типа. Двукратный положительный примесной ион, заместивший катион матрицы и захвативший дополнительный электрон, образует  $Z_1$ -центр. Отрицательные ионы водорода или дейтерия, замещающие анион основания, образуют  $U$ -центры. Если концентрация примеси в решетке достаточно велика, два иона активатора могут оказаться поблизости друг от друга и образовать «парный» центр. При расстоянии  $a\sqrt{2}$  между ними ( $a$  — расстояние между ближайшими равноименными ионами) симметрия центра будет  $D_{2h}$ , а при расстоянии  $2a$  —  $D_{4h}$ . Парным центрам сопоставляются некоторые полосы, интенсивность кото-

рых растет пропорционально квадрату концентрации примеси.

Ко II типу относятся центры, в которых примесь, расположенная в узле решетки, ассоциируется с вакансиями или другими точечными дефектами. Например, для положительной одновалентной примеси это может быть чужеродный по отношению к основной решетке анион. Если же примесь обладает избыточным зарядом, локальная компенсация заряда обуславливает выгодность соседнего расположения вакансии одноименного иона. Аналогично парным центрам, в зависимости от расположения вакансии, такие центры могут обладать симметрией  $C_{2v}$  или  $C_{4v}$ . Подобные центры образуют, например, активаторы типа  $\text{Sn}^{2+}$ . За  $Z_4$ -полосу поглощения считается ответственным центр, состоящий из положительного двухвалентного примесного иона (типа  $\text{Ca}^{2+}$ ) и соседней катионной вакансии, захватившей электрон. По-видимому,  $Z_2$ - и  $Z_3$ -центры содержат вместо одной вакансии агрегат из одной анионной и двух катионных вакансий, или пары вакансий, на которых локализовались один-два электрона.  $F_A$ -центр представляет собой  $F$ -центр, среди ближайших соседей которого один катион основания замещен чужеродным. В спектре поглощения в соответствии с симметрией  $C_{4v}$  появляются две полосы  $F_{A1}$  и  $F_{A2}$ .

Центры, образованные примесью в междоузлии решетки типа NaCl, имеют симметрию  $T_d$ . Примером могут служить атом водорода ( $U_2$ -центр), отрицательный ион водорода ( $U_1$ -центр) или атом галоида матрицы ( $H$ -центр). Точечные дефекты основного кристалла, локализуя на себе электроны и дырки, образуют собственно центры окраски. Естественно считать, что в случае преобладания анионных вакансий будут возникать электронные, а при преобладании катионных вакансий — дырочные центры (последние в настоящей книге не рассматриваются). В случае локализации электронов в изолированной вакансии симметрия центра будет  $O_h$ . Например,  $F$ - и  $F'$ -центры отвечают захвату анионных вакансий соответственно одного и двух электронов. Центры, образованные на паре ближайших одноименных вакансий, имеют симметрию  $D_{2h}$ . Укажем на  $F_2$ -центр, состоящий из двух соседних  $F$ -центров. Он ответствен за  $M$ -полосу поглощения. Однократно ионизованный  $F_2$ -центр называется  $F_2^+$ .

Таблица 1.1

Модели, группы симметрии и названия оптических полос поглощения некоторых центров

Название	Модель центра	Группа симметрии	Составляемые полосы поглощения
Центр I типа	$\begin{array}{cccc} + & - & + & - \\ - & \oplus & - & + \\ + & - & + & - \end{array}$	$O_h$	Активаторные полосы
$U$ -центр	$\begin{array}{cccc} - & + & - & + \\ + & \oplus & + & - \\ - & + & - & + \end{array}$	$O_h$	$U$ -полосы
$Z_1$ -центр	$\begin{array}{cccc} + & - & + & - \\ - & \oplus & - & + \\ + & - & + & - \end{array}$	$O_h$	$Z_1$ -полоса
Парный центр	$\begin{array}{cccccc} + & - & \oplus & - & + & - \\ - & \oplus & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \\ - & \oplus & - & \oplus & - & + \end{array}$	$D_{2h} (C_{2v})$ $D_{4h} (C_{4v})$	Более длинноволновые активаторные полосы
Центр II типа	$\begin{array}{cccccc} + & - & \oplus & - & + & \\ - & \oplus & - & + & - & \\ + & - & + & - & + & \\ - & \oplus & - & \oplus & - & \end{array}$	$C_{2v}$ $C_{4v}$	Полосы двухвалентных активаторов
$Z_4$ -центр	$\begin{array}{cccc} + & - & \oplus & - \\ - & \oplus & - & + \\ + & - & + & - \end{array}$	$C_{2v}$	$Z_4$ -полоса

Продолжение таблицы 1.1

Название	Модель центра	Группа симметрии	Сопоставляемые полосы поглощения
Изоструктурные активаторные центры		$C_{4v}$          $D_{4h}$	Полосы активаторов в смешанных основаниях
$U_1$ - и $U_2$ -центры		$T_d$	$U_1$ - и $U_2$ -полосы
$F$ -центр		$O_h$	$F$ -, $K$ -, $L$ -полосы
$F'$ -центр		$O_h$	$F'$ -полосы
$F_2$ -центр		$D_{2h}$	$M$ -полосы
$F_A$ -центр		$C_{4v}$	$F_A$ -полосы

Продолжение таблицы I.1

Название	Модель центра	Группа симметрии	Сопоставляемые полосы поглощения
<i>R</i> -центр		$C_{3v}$	<i>R</i> -полосы
Обозначения:			
	— примесный ион указанной валентности,		
	— катионная вакансия,		
	— анионная вакансия,		
	— захваченный электрон,		
II, II <sup>-</sup> — атом и отрицательный ион подорода, «+» и «-» — катион и анион основания.			

центром. *R*-полосы принадлежат центру из трех соседних *F*-центров, расположенных в узлах решетки, образующих вершины равностороннего треугольника.  $N_1$ - и  $N_2$ -полосам отвечают, вероятно, сложные центры, включающие четыре *F*-центра,  $F'$ -,  $M'$ -,  $R'$ - и  $N'$ -полосы приписывают соответствующим центрам, захватившим дополнительный электрон.

Центры, образованные примесью у линейных и двумерных дефектов и различных субструктур кристалла, изучены еще очень мало.

Схематические модели некоторых из упомянутых центров с их симметрией и названиями приписываемых спектральных полос приведены в табл. I.1.

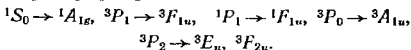
Электронные радиусы упомянутых центров разнообразны. Характерным представителем центров малого радиуса \*) является центр I типа в KCl—Ti (по крайней

\*) Идеальному предельному случаю центров малого радиуса отвечают, конечно, активаторы с экранированными достраивающимися оболочками оптических электронов.

мере в основном электронном состоянии).  $F$ -центры обычно считаются уже центрами промежуточных радиусов. Хорошим примером центра большого радиуса служит  $F'$ .

Опишем кратко оптические спектры центров I типа с активатором типа  $Tl^+$ , являющихся основным объектом приложения излагаемой в этой книге теории.

В основном состоянии  $Tl^+$  обладает замкнутыми электронными слоями. Конфигурация оптических электронов —  $(6s)^2$  и соответственно ближайшим уровнем является  $^1S_0$ . Первая возбужденная электронная конфигурация — типа  $(6s)^1(6p)^1$  с уровнями  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  и  $^1P_1$ . Более высокие конфигурации для спектров  $Tl^+$  в кристалле мало существенны. При помещении  $Tl^+$  в поле кубической симметрии ( $O_h$ ) классификация этих уровней происходит по неприводимым представлениям группы  $O_h$  (см., например, [681]):



Наблюдаемым в спектре кристаллофосфора  $A$ -,  $B$ -,  $C$ - и  $D$ -полосам поглощения отвечают следующие электронные переходы (указаны максимумы полос для  $KCl-Tl$  в эв при комнатной температуре):

$A$ -полоса	$^1A_{1g} \rightarrow ^3F_{1u}$	5,02
$B$ -полоса	$^1A_{1g} \rightarrow ^3E_u, ^3F_{2u}$	5,96
$C$ -полоса	$^1A_{1g} \rightarrow ^1F_{1u}$	6,35

$D$ -полоса	участвуют состояния типа $F_{1u}$ на окружающих $Tl^+$ ионах	7,2
-------------	--	-----

Первый экситонный пик основного поглощения		7,76
--	--	------

Сопряженная  $A$ -полоса излучения ( $^3F_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ ) лежит при 4,06 эв, а  $C$ -полоса излучения ( $^1F_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ ) — при 5,0 эв. На рис. 1.1 показаны  $A$ -,  $B$ -,  $C$ - и  $D$ -полосы поглощения  $KCl-Tl$  при 77°К (кривая 1) и 285°К (кривая 2) [52].

Более подробные данные о свойствах и моделях рассматриваемых центров содержатся, например, в обзор-

ных и обобщающего типа работах [40—55] (см. также книги [6, 7, 38, 39]).

При исследовании свойств кристаллов, содержащих примесные центры, важно знать энергетический спектр

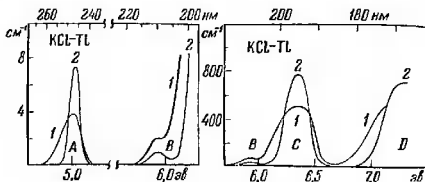


Рис. 1.1 А-, В-, С- и D-полосы поглощения КСl—Тl при 77°K (кривая 1) и 285°K (кривая 2) [52].

соответствующих идеальных кристаллов. В Приложении дан краткий обзор свойств электрошных и фононных спектров совершенных кристаллов типа NaCl.

## § 2. О развитии теории примесных центров

Если отвлечься на момент от спектроскопии примесных ионов в кристалле, то в качестве первого шага теории примесных центров следует расценивать рассмотрение электронных состояний различных абстрактных моделей кристалла с нарушенной периодичностью потенциала, например, в [82—93]. Этими работами был установлен факт существования локализованных состояний и выяснены их общие свойства. Положительной чертой таких работ являлось изучение полной системы энергетических уровней возмущенного кристалла. Однако теории этого плана не были нацелены на применение к конкретным системам. Теории, ставящие перед собой цель расчета конкретного центра, исходили обычно от других позиций. В известной мере выражением такого положения является сейчас то, что еще не создана количественная теория глубоких ловушек в полупроводниках, хотя и намечается определенный прогресс в этом направлении [94—99]. Последовательная теория, количествен-

но применяемая к конкретным системам и охватывающая одновременно энергетические зоны и локальные уровни, разработана только для мелких ловушек [15, 100—102].

Рассмотрение электронных состояний центров окраски, люминесценции и т. д. пошло с самого начала по несколько иному пути. Здесь, хотя и в ущерб теоретической строгости, требовались количественные результаты, на которых могло бы основываться дальнейшее изучение свойств (скажем, спектров) этих систем. Отправной точкой при этом служила теория групп, роль которой в теории твердого тела трудно переоценить. Она позволяет получить качественную информацию об энергетическом спектре примеси в кристалле и симметрии волновых функций без решения сложных квантовомеханических уравнений. Основополагающими были здесь работа Бете [103] (см. также [2—4, 104—109]) и исследования Ельяшевича [1]. Первым результатом применения теории групп было построение теории кристаллического поля для термов примесей с экранированными оптическими электронами в заданном поле кристалла [1—4, 110—112, 919]. Константы, описывающие взаимодействие оптических электронов примеси с окружающим кристаллом, определялись при этом на основании экспериментальных данных. Такой полуэмпирический подход в спектроскопии твердого тела во многом оправдал себя. В дальнейшем подобный простейший вариант теории примесных центров (поле окружающего кристалла служит постоянным возмущением состояния свободного иона) пытались улучшить во многих отношениях. Например, в теории поля лигандов для оптических электронов строятся состояния типа молекулярных орбиталей с учетом состояний соседних атомов. Такой подход все же ограничен. В системах, где простейший вариант теории отказывает, более обосновано с самого начала учитывать искажение решетки, последовательно включить полное рассмотрение эффектов ковалентности и т. д. Сила теории кристаллического поля состоит в полном учете свойств симметрии системы. В этом смысле она присутствует в любой более последовательной теории. Для интерпретации электронных спектров обширного класса кристаллов с редкоземельными ионами, ионами переходных металлов и т. д. решительный выход за ее рамки и не понадобился.

Для центров типа  $KCl - Tl$  и  $KCl - «F»$  теория сразу строилась с учетом колебаний кристаллической решетки, так как спектры этих систем имели явно выраженный электронно-колебательный характер. Собственно говоря, задача о расчете электронно-колебательных спектров примесных центров при использовании адиабатического приближения естественно разбивается на два этапа: 1) расчет электронных состояний и адиабатических потенциалов центра, 2) расчет оптических спектров и других свойств на основании известных адиабатических потенциалов.

Для центров люминесценции в щелочно-галондных кристаллах (на примере  $KCl - Tl$ ) модель центра и интерпретация электронно-колебательных полос были даны Зейтцем в основополагающих для теории этих центров работах [50].

Для рассмотрения явлений, связанных с колебаниями окружающих примесных частиц кристалла, начиная с работ фон Хиппеля [113], Зейтца [50] и Мотта и Герни [114], стал применяться метод потенциальных кривых в конфигурационных координатах, позаимствованный из теории молекул. Из качественных соображений строился график одномерного адиабатического потенциала центра в зависимости от эффективной колебательной координаты. Было достигнуто понимание происхождения стоксова сдвига, уширения спектральных полос, тушения люминесценции, выяснены некоторые черты внутрицентральной кинетики и т. п. Наиболее правильно охватывающими черты электрон-фононного взаимодействия в системах, подобных примесным центрам, в свое время были работы Френкеля по экситонам [115, 116]\*). Далее метод потенциальных кривых был дополнен формулами, выражающими спектральные характеристики через параметры кривых. Последние определялись из экспериментальных данных. В итоге извлекалась ценная качественная информация о взаимодействии электронного перехода с колебаниями решетки. На этом пути можно отметить работы Луцкик, Клика, Вильямса и других [43, 44, 118—126].

\*) Интересно отметить, что некоторые аспекты электронно-колебательных переходов в примесных центрах в связи с изменениями в локальной динамике решетки были предугаданы качественно Томашеком [117].

Наиболее обоснованным такой подход является в случае взаимодействия с одним локальным колебанием. Таково положение, например, для примесного молекулярного иона  $O_2^-$  в кристалле КВг. На основе квазилинейчатых электронно-колебательных спектров удалось построить потенциальные кривые (с учетом ангармонизма), описывающие количественно хорошо всю совокупность экспериментальных данных по спектру свечения и температурному тушению люминесценции [127, 128]. Общая схематика электронно-колебательного взаимодействия и идеи развития теории примесных центров в духе теории кристаллического поля были даны Ван-Флеком [129, 130].

Важную роль в теории примесных центров играет расчет искажения решетки вокруг дефекта. Фактически это проблема электрон-фононного взаимодействия. Начало подобным расчетам было положено работой Мотта и Литтлтона [131]. Их методика, базирующаяся на классической теории сил сцепления ионных кристаллов Борна — Майера, была далее развита и применена к различным дефектам в ионных кристаллах [132—154]. Квантовомеханическая теория расчета искажения решетки вокруг примесного иона в ионном кристалле была построена в работах [155—157] и в дальнейшем применена к некоторым конкретным центрам, включая дефекты основной кристаллической решетки [158—160]. Для редкоземельных ионов в кристаллах типа  $CaF_2$  аналогичная теория развита в [161, 162] (см. также [163]). Вообще все квантовомеханические расчеты адиабатических потенциалов примесных центров содержат схему расчета искажения решетки (в том числе для возбужденных состояний). К настоящему времени еще значительную проблему составляет строгий расчет искажения решетки вокруг центров с избыточным электрическим зарядом [135]. Рассмотрение точечных дефектов в ковалентных кристаллах составляет самостоятельную интересную квантовомеханическую задачу [97—99, 164].

Одна из первых попыток создания теории конкретного центра окраски была предпринята Тиббсом [165] для  $F$ -центра. Использовалась довольно грубая модель, в которой кристалл заменялся сплошной диэлектрической средой. Начало успешного создания последовательной

теории примесных центров было связано с разработкой метода эффективной массы (см., например, [5, 15]). Этот метод позволил исключить из уравнений теории потенциал основного кристалла и рассматривать электроны центра только в поле дефекта. К сожалению, подобная теория применима только к центрам больших электронных радиусов с плавно изменяющимся от ячейки к ячейке потенциалом возмущения. Кроме того, и сила, и слабость теорий одновременно заключаются в ее полуэмпиричности. Метод эффективной массы сыграл, однако, важнейшую роль в построении теории примесных полупроводников.

Первой последовательной теорией центров окраски в ионных кристаллах является теория Пекара [5, 16, 166—170], естественно развившаяся из теории поляронов. Она содержит как метод расчета адиабатических потенциалов, так и спектральных полос центра. Волновая функция оптического электрона центра (движение которого считается адиабатически медленным относительно электронов основания) вычисляется вариационным методом в приближении эффективной массы. Кристалл считается упругим диэлектрическим континуумом, и учитывается взаимодействие оптических электронов с его продольными поляризационными колебаниями. Спектральные характеристики вычисляются квантовомеханически.

Основные предположения теории Пекара (метод эффективной массы, двойное адиабатическое приближение, континуальная модель, характер учета колебаний) ограничивают ее обоснованное применение к центрам больших радиусов. Реально теория и применялась к центрам типа  $F'$  и  $F^*$ ). Полученные численные результаты оказались в общем неплохом согласии с экспериментом. Позже, однако, стало ясно, что это связано с компенсацией приближений и полуэмпиричностью теории [172, 173]. В частности, континуальная теория содержит внутреннее противоречие относительно характера распределения заряда  $F$ -центра [11], а эффективные массы электронов, определяемые на основании спектральных харак-

---

\*) В кристалле  $AgBr$  уровень  $F$ -центра очень близок к зоне проводимости и центр обладает большим радиусом, поэтому возможно последовательное применение континуальной теории [174].

теристик, превышают массу свободного электрона почти вдвое. В то же время эксперимент [175, 176] и теория (см. Приложение 1) показывают, что она порядка половины массы свободного электрона в щелочно-галогидных кристаллах\*). В целом теория Пекара сыграла весьма значительную роль в развитии физики примесных центров.

Расчет оптических свойств собственно примесного центра малого радиуса с сильным электрон-фононным взаимодействием и «открытыми» оптическими электронами был впервые произведен Вильямсом на примере  $KCl - Ti$  [13, 120, 144, 178—180] (см. также [181]). Общие идеи этого расчета близки к теории абсолютных скоростей химических реакций [182]. Здесь по необходимости учитывается реальная микроструктура кристалла — рассматривается  $Ti^+$ , характеризующийся волновыми функциями свободного иона в узле решетки. Взаимодействие его с окружающими ионами рассчитывается по несколько модифицированной теории Борна — Майера, т. е. теории полуэмпирической. Поскольку для возбужденного состояния активатора отсутствуют необходимые экспериментальные данные, были использованы частично произвольные постулаты и рецепты, получившие некоторое обоснование только после разработки квантовой механической теории.

Энергия центра рассчитывалась для ряда полносимметричных конфигураций ближайших соседей  $Ti^+$ , в результате чего были впервые получены теоретические потенциальные кривые для основного и возбужденного состояния центра. Расчет  $A$ -полос поглощения и излучения на основании простейшего варианта теории [144] привел к неплохому согласию с экспериментом. Выявились характерные черты электронно-колебательного взаимодействия в примесных центрах малых радиусов — конечные изменения в равновесных положениях и частотах колебаний ближайших соседей примеси после фотопоглощения. По методу Вильямса Потехной был произведен расчет примесного центра люминесценции  $NaCl - Ag$  [145].

---

\*) Связь теории поляронов и  $F$ -центров с новейшими данными о зонной структуре щелочно-галогидных кристаллов обсуждается в [177].

Расчет адиабатических потенциалов примесных центров оказался весьма сложной задачей. Частично по этой причине в последующий период все больший размах получили работы по расчету спектральных характеристик центров при заданных модельных адиабатических потенциалах. Среди большого числа работ этого направления можно отметить исследования Давыдова, Декстера, Кубо, Кривоглаза, Лубченко, Лэкса, Маркхэма, Мейера, Пекара, Перлина, Ратнера, Ребане, Тойозавы, Хуана и многих других [8, 16, 17, 20, 22, 24—27, 29—32, 167, 183—216]. Были рассмотрены все усложняющиеся модели: многоосцилляторные, с учетом изменения равновесных значений колебательных координат, частот колебаний и «смешивания» координат при электронном переходе, учет ангармоничности, нарушения приближения Кондона и т. д. К настоящему времени получены формулы, позволяющие рассчитать спектральные характеристики примесных центров при известных адиабатических потенциалах практически для всех актуальных частных случаев электроно-колебательного взаимодействия. Работы обсуждаемого направления, обладая часто точностью, отнюдь не меньшей, чем достигаемая в эксперименте, составляют основу для решения «обратной» задачи — получения информации о свойствах центра по экспериментальным спектрам. Непосредственно такой подход развивался, например, Кукушкиным, Трифоновым, Ребане [199, 200, 216] (см. также [201]). Электроно-колебательные спектры несут в себе важную информацию о свойствах центра (адиабатических потенциалах). По сравнению с наиболее информативным случаем квазилинейчатых спектров в сплошных полосах эта информация выступает в сильно усредненном виде. Поэтому для последних необходимо привлечение очень чувствительных методов исследования, что стало возможным лишь в самое последнее время. Наиболее важной задачей в этом аспекте является восстановление функции распределения стоковых потерь по частотам колебаний различных симметрий.

Проблема безызлучательных переходов в примесных центрах математически близка к задаче вычисления оптических спектров, хотя содержит больше принципиальных трудностей. Значительная работа, выполненная в

этой области, суммирована в обзоре Перлина [17] и книге Коварского [28].

Полуэмпирический путь не может, конечно, исключить необходимость создания общей количественной теории примесных центров. С другой стороны, об этом свидетельствует содержание настоящей книги, в численном расчете адиабатических потенциалов конкретных центров еще очень трудно достичь такой же точности, как при переходе от адиабатических потенциалов к спектральным характеристикам. Наиболее существенные, навязанные сложностью проблемы, приближения относятся к первой части общей задачи — расчету адиабатических потенциалов.

Микротория примесных центров в ионных кристаллах должна, естественно, основываться на квантовомеханической теории сил сцепления ионных кристаллов. Как развитие работ Хиллерааса [217] и Ландсгоффа [218], Левдином [219, 220] \*) была разработана квантовомеханическая теория сил сцепления щелочно-галонидных кристаллов. Левдин использовал для волновых функций ионов в кристалле ортогонализированные комбинации функций свободных ионов и в схеме Хартри — Фока рассчитал энергию неточечных взаимодействий ионов. Теория позволила вычислить энергии связи, постоянные решетки и упругие постоянные кристаллов в удовлетворительном согласии с экспериментом. Исследования Левдина обосновали в определенной мере полуэмпирическую теорию Борна — Майера и выявили границы ее применимости.

Оригинальная квантовомеханическая теория электронных состояний ионных кристаллов была разработана Толпыго (см. Приложение). В ней учитывается должным образом многоэлектронный характер состояний кристалла и детально включаются различные поляризационные взаимодействия. В частности, учитывается изменение состояний электронов «остова» под действием рассматриваемого электрона. Дальнейшее развитие теории Толпыго заключалось главным образом в разработке теории

---

\*) Статистическая теория, основанная на методе Томаса — Ферми (см., например, [221]), применима лишь к кристаллам с высокой электронной плотностью (галонидные соли рубидия и цезия). Число физических характеристик, могущих быть найденными таким путем с удовлетворительной точностью, весьма ограничено. О квантовомеханической теории ионных кристаллов см. также [222, 223].

энергетических зон носителей тока. Приложение этой теории к  $F$ -центру было произведено сравнительно недавно [224], хотя общая схема расчета локальных состояний в ионных кристаллах была предложена еще в [225] (см. также [71]). Вычислена энергия тепловой диссоциации  $F$ -центра в неплохом согласии с опытом. С учетом искажения решетки в основном состоянии центра были найдены значения квадрата волновой функции на ядрах трех окружающих координационных сфер, согласующиеся в среднем с данными парамагнитного резонанса. К полярону в NaCl эта теория применена в [71].

После работ Левдина можно было ожидать и появления квантовомеханических расчетов примесных центров, в первую очередь для простейшего из них —  $F$ -центра. Действительно, в дальнейшем  $F$ -центр превратился в «пробный камень» теории центров окраски, позволяющий судить об эффективности различных теоретических методов. К настоящему времени это наиболее изученный центр, причем выполнено большое число работ, часто значительно перекрывающихся по содержанию.

Все же первыми попытками улучшить теорию  $F$ -центров были так называемые полуконтинуальные модели Симпсона [226] и Крумханзла — Шварца [227]. Основная идея полуконтинуальной модели заключается в учете зависимости диэлектрической постоянной от расстояния до центра, т. е. правильном учете поляризационных взаимодействий. Грубо говоря, на больших расстояниях от центра кристалл отвечает движению электрона инерционной, а при малых — безинерционной поляризацией. Поэтому выделялась некоторая более далекая область, в которой используется континуальная теория, а в «ближней» области тем или иным путем учитывают структуру кристалла более детально. Значительное развитие и обоснование полуконтинуального метода было дано Фаулером [228, 229] в связи с использованием результатов поляронной теории экситона Хакена [230], а обобщение и самосогласование электрон-фононного взаимодействия и широкое применение было дано Беннеттом [231]. Оригинальная полуконтинуальная поляронная теория электронных центров окраски была разработана Вангом [232] и применена к ряду центров:  $F_3$ ,  $F_2^+$ ,  $F_3^+$ ,  $M_A$ ,  $M'$ ,  $Z$ ,  $U_1$  [233—239]. Обзор обширных исследований Перлина с

сотрудниками по поляронной теории мелких водородоподобных центров, в том числе в пьезокристаллах, где возможно возникновение «пьезополяронов» в результате взаимодействия с акустическими колебаниями, дан в [27].

Первым плодотворным шагом к построению микротеории  $F$ - и подобных им центров было приближение поля точечной решетки, разработанное Абаренковым [240, 241] и Гурами с сотрудниками [242—245]. В нем производится прямой расчет энергии и волновой функции  $F$ -электрона в поле кристалла, содержащего анионную вакансию, причем решетка считается состоящей из точечных ионов (см. также [246]). Найденные таким путем энергии оптического поглощения находятся в хорошем согласии с экспериментом, а возможность моделирования системы потенциальной ямой, зависящей от постоянной решетки, позволяет продемонстрировать наличие соотношений Мольво — Айви для энергий переходов [247] (см. также [248]). Учесть колебания кристаллической решетки и получить адиабатические потенциалы  $F$ -центра (с учетом эффекта Яна — Теллера), рассмотреть спектр излучения и динамические спектральные характеристики позволила модель поляризующейся точечной решетки [249], в которой энергия отталкивания ионов бралась по Левдину. Наиболее подробно результаты расчетов Абаренкова изложены в [250] и частично в [212, 249]. Общее согласие с экспериментом неплохое.

Квантовомеханическая теория  $F$ -центров, в наибольшей мере напоминающая излагаемую в настоящей книге теорию примесных центров, была впервые развита Кожимой [251]. В дальнейшем теории этого направления были сформулированы и применены к конкретным системам рядом авторов [252—261]. О теории  $F$ -центров в кристаллах типа  $MgO$  см. в [262], а в кристаллах типа  $CaF_2$  — в [263—265].

$F$ -центр интересен еще тем, что он уже в основном состоянии парамагнитен и допускает применение соответствующих мощных экспериментальных методов. Теория парамагнитных свойств  $F$ -центров рассматривалась в ряде работ, например, в [266—272]. Расчет величины спин-орбитального расщепления в  $F$ -центре [273] привел к согласию с экспериментом. Возрожденные применительно к центрам с широкими полосами чувствительные

методики [55] индуцированного магнитным полем дихроизма поляризованного по кругу света и парамагнитного фарадеевского вращения плоскости поляризации позволяют его измерить. Теория магнитооптических эффектов в примесных центрах развивается в работах [274—278, 390].

Почти все теории  $F$ -центра (за исключением пивной модели водородоподобного центра) дают полосу поглощения в неплохом согласии с экспериментом. Более тонкими и модельно-чувствительными свойствами являются полоса излучения, динамические спектральные характеристики, оптическое время жизни, энергия теплового тушения и т. д. Главным образом это связано с характером участия возбужденного состояния. Положение осложняется существенным изменением электронной функции возбужденного  $F$ -центра при релаксации решетки к равновесной конфигурации для возбужденного состояния. Это — пример нарушения соотношений Эйнштейна между вероятностями поглощения и излучения сопряженных переходов в примесных центрах, рассмотренного в общем виде Фаулером и Декстером [279]. Подробный расчет этого эффекта для  $F$ -центра был выполнен Фаулером [228] и продолжен Беннеттом [231]. В результате было объяснено аномально длинное время жизни возбужденного  $F$ -центра [280]. Эти вопросы исследовались также Пекаром и Перлиным [169, 173]. Их расчеты подверглись критике со стороны Фаулера и Декстера [281].

Расчеты более высоких возбужденных состояний  $F$ -центра (за  $F$ -полосу ответствен переход  $1s \rightarrow 2p$ ) привели к идентификации  $K$ -полосы [282, 283]. Расчет  $L$ -полос поглощения в  $KCl$  был произведен Пейджем и др. [284] (см. также [255, 285—287]). Это один из первых расчетов конкретных псевдолокальных электронных состояний вообще. Речь идет о дискретных уровнях центра, попавших в область континуума и соответственно уширенных. Плотность состояний в зоне строилась на основании атомных функций с использованием результатов расчетов зон другими авторами, потенциал  $F$ -центра брался по полуконтинуальной модели. Сечение поглощения с основного уровня  $F$ -центра показывает пять пиков (обусловленных как пиками в матричных элементах перехода,

так и в плотности состояний), из которых первые четыре отвечают наблюдаемым полосам.

Теория  $F_L$ -центров наиболее полно изложена в обзоре Люти в книге [7] (см. также [288]). Главными проблемами здесь являются расчеты расщепления  $F$ -полосы и сложных релаксационных явлений. Теория  $F'$ -центров развивалась в работах [289—295].  $F'$ -центры в окислах двухвалентных металлов изучены Фрезинским [296]. В случае  $F'$ -центров в кристаллах типа NaCl конечное состояние, отвечающее наблюдаемому оптическому поглощению, имеет зонный характер. Структура зоны проводимости оказывает определенное влияние на форму  $F'$ -полосы (см., например, работу Линча и Робинсона [297], в которой развита полуконтинуальная теория  $F'$ -центров).

Вариант теории кристаллического поля для рассмотрения электронных состояний ионов в схеме Гайтлера — Лондона был разработан Петрашень с сотрудниками [298]. Эта работа послужила отправной точкой для построения микротехории собственно примесных центров в ионных кристаллах для ряда исследователей. В работе [298] учитывается деформирующее влияние поля точечной решетки на радиальные части волновых функций ионов. Развитие и конкретные применения этого метода, в том числе для расчета свойств идеальных кристаллов\*), содержатся в работах [299—307] (см. также [308]), а некоторые простые приложения к центрам люминесценции — в работах Петрашень, Гутман и Баларина [309—312].

Квантовомеханический метод микрорасчета адиабатических потенциалов примесных центров малого радиуса в ионных кристаллах был разработан в [155, 156, 212, 316—334]. В этих работах используются уже не волновые функции свободных ионов, а приближенные волновые функции ионов в кристалле, получаемые методом Петрашень. Энергии взаимодействия между ионами рассчитываются при помощи методики, напоминающей левдинскую. Для рассмотрения динамики ионов в области примесного центра была развита так называемая квази-молекулярная модель колебаний. Были получены фор-

---

\*) Похожий метод был разработан и применен позже в работах [313, 314] (см. также [315]).

мулы для расчета искажения решетки и частот квази-молекулярных колебаний и их изменения с электронным переходом в примеси. Численный расчет, выполненный первоначально в одноосцилляторном приближении для  $KCl-Tl$ , привел к неплохому согласию с экспериментом для  $A$ -полос [156, 317]. Учет следствий эффекта Яна — Теллера, имеющего место в возбужденном состоянии, привел к дальнейшему улучшению результатов теории и объяснению более тонких спектральных свойств [318—325, 214]. Развитие этой теории в различных аспектах и применение к некоторым другим системам выполнены в [159, 213, 326—334].

Независимый квантовомеханический расчет спектральных характеристик фосфора  $NaCl-Ag$  методом, близким к [155, 156], был произведен Потехиной [335]. К сожалению, в этой работе использована неправильная интерпретация спектральных полос. Аналогичная квантовомеханическая теория примесных центров малых радиусов развита группой учеников Декстера, использовавших в качестве конкретной матрицы кристаллы благородных газов. Исходными были работы Нокса по теории экситонов [336], а примесные центры и дальнейшие общие вопросы теории изучались \*) Голдом [337—340]. В этих работах детально учитывались и спин-орбитальные взаимодействия. Наряду с конфигурационным взаимодействием роль спин-орбитального взаимодействия в центрах типа  $KCl-Tl$  была подробно рассмотрена в работе Нокса [342], развившего и ряд общих положений теории. Рассмотрение спектральных полос центров типа  $KCl-Tl$  в терминах молекулярных орбиталей дано Сугано [343]. Эта работа позволила получить ряд весьма полезных для анализа физических свойств центров соотношений между свойствами спектральных полос, отвечающих переходам в  $(s)^1(p)^1$ -конфигурацию. О системе  $LiH-Mg$  см. [344].

Квантовомеханический расчет спектров  $U$ -центров в кристалле  $NaCl$  был при помощи метода поляризующейся точечной решетки выполнен Абаренковым и Киселевым [345] (см. также [346—348]). Многосторонние микротео-

---

\*) Об оптических переходах в примесных  $H$  и  $D$  в кристаллическом аргоне см. работу Балдини [341].

рия  $U$ -центров была развита Вудом и Эпиком [349] и Вудом и Гильбертом [350]. Одним из первых междоузельных центров, подвергшихся более подробному теоретическому изучению, является  $U_2$ -центр [351—353]. Электронные состояния этого центра определяются сильной ковалентной связью атома водорода с окружающими ионами галоида. Элементарная теория полос поглощения  $U_2$ -центра содержится в [354]. Теория  $H$ -центров, образованных атомами галоида в междоузлиях, рассматривалась Динесом и др. [355]. Теории  $Z$ -центров в различных моделях посвящены работы [356—358]. Вполне мыслима истройка атомов инертных газов в кристаллы типа  $\text{NaCl}$ . Положение их полос поглощения оценено Смином [359].

Очень интересным и в то же время элементарным типом примесных центров являются так называемые пузырьчатые состояния в жидком гелии. Избыточные электроны, попавшие в гелий, образуют вокруг себя определенную пустоту (возникает сильное обменное отталкивание) и локализуются в этих пузырьках. Такой центр может быть описан простой потенциальной ямой и вычисление адиабатических потенциалов не представляет труда. Расчет полос поглощения (и излучения), проведенный Фаулером и Декстером [360], оказался удачным.

Сразу после выяснения в квантовомеханической теории основных свойств примесных центров возникла необходимость детального учета наличия орбитальной вырожденности электронных состояний (обычно возбужденных) и связанной с этим возможности взаимодействия примеси с неполиосимметричными колебаниями решетки. Речь идет здесь о положении, аналогичном так называемому эффекту Яна — Теллера [361], известного для многоатомных нелинейных молекул. Идея о наличии подобного эффекта в традиционных центрах щелочно-галогидных кристаллов содержится уже в работах Зейтца [50] и Декстера [29]. Начиная с работы Ваи-Флека [129], развивалось также изучение эффекта Яна — Теллера в рамках традиционной теории кристаллического поля, причем главное внимание уделялось магнитным свойствам центров. Литературные ссылки работ этого направления можно найти в книгах [2—4]. Современное

развитие теории эффекта Яна — Теллера для молекул отобрано в обзоре Лонге-Хиггинса [362].

Впервые теория эффекта Яна — Теллера применительно к центрам типа  $KCl-Tl$  и  $F$ -центрам была сформулирована Эпиком и Прайсом [363]. В работах [319—322, 325] был проведен конкретный квантовомеханический расчет для  $A$ -полосы  $KCl-Tl$  и рассмотрен ряд оптических проявлений этого эффекта (см. также [363]). Начиная с работ [214, 327], стало ясно, что наличие эффекта Яна — Теллера для возбужденного состояния может, вообще говоря, проявиться в расщеплении полосы поглощения. Таким путем удалось объяснить наблюдаемую структуру  $A$ - и  $C$ -полос поглощения центров типа  $KCl-Tl$  (см. работы [365] и [323, 324]), а также  $F$ -центров в кристаллах типа  $CsCl$  в работе Морана [366]. Эффект Яна — Теллера в  $KCl$  с примесью замещения в виде нейтрального  $Tl^0$  рассмотрен Ноксом [367].

Исследование достаточно тонких проявлений вырожденности электронных состояний взаимно стимулировалось существенным повышением точности эксперимента. Выявить различные анизотропные свойства центра, в том числе связанные с неполносимметричными колебаниями, позволила наряду с указанными магнитооптическими исследованиями методика одноосных деформаций [53], основанная на детальном изучении поляризационных свойств спектров. Поэтому для примесных центров был проведен тщательный теоретический анализ моментов спектральных полос с учетом вырожденности состояний. Составлены уравнения, позволяющие на основании экспериментальных данных найти важнейшие параметры, характеризующие центр, в том числе вклад колебаний различных симметрий в динамические спектральные характеристики. Подобная теория была первоначально сформулирована для  $F$ -центров в работах Генри, Шнаттерли и Шлихтера [368, 369] и Гебхардта и Майера [370, 371] (см. также [372, 373]). В связи с работами Хонма [374, 375] она была также перенесена Гебхардтом с сотрудниками на центры типа  $KCl-Tl$  [376, 377].

При наличии вырождения или близких электронных уровней в примесном центре обычная адиабатическая теория вообще требует известного пересмотра. Поэтому различными авторами в дополнение к уже указанным

работам были продсланы общие теоретические исследования спектральных полос примесных центров с учетом электронного вырождения [378—391].

В последнее время развивается квантовомеханическая теория сложных центров окраски. Например, ранние работы по  $F_2$ -центрам [392, 393] не смогли послужить убедительной идентификации  $M$ -полос в связи с переходами в  $F_2$ -центре. В квантовомеханической теории, развитой Эварестовым [394—396] (см. также работу Мейера и Вуда [397]), такое сопоставление оказалось возможным. В работах Эварестова обработка электронной структуры центра в духе теории молекул сочетается с учетом деформирующего влияния поля точечной решетки на волновые функции и использованием квазимолекулярной модели колебаний примесного центра. Теория  $M'$ -центра развивается Эварестовым в работе [398]. Электронная структура  $R$ -центров рассмотрена в работах [399—401]. Расчет энергий оптических переходов показывает, что наряду с  $R$ -полосами этот центр дает также поглощение под  $F$ - и  $M$ -полосами. Особенно интересно, что дублетное основное состояние  $R$ -центра орбитально дважды вырождено и в нем имеет место эффект Яна — Теллера (см. также [402]).

Важным шагом теории было квантовомеханическое рассмотрение электронных переходов по соседству с дефектными центрами, затрагивающими уже электронные состояния кристалла-матрицы. Киселевым был произведен подробный расчет  $\beta$ -полос поглощения в  $\text{NaCl}$  [403, 404] (см. также [405]). Из работ классического направления по подобным центрам см. [406—408]. Возмущение валентной зоны основного кристалла активатором типа  $\text{Tl}^+$  изучено теоретически в [333].

В последнее время на примере  $\text{KCl} - \text{Li}$  был обнаружен новый интересный тип примесных центров [753, 754]. Оказывается, что при сильном ослаблении сил отталкивания между примесью и ее окружением положение примеси в узле оказывается нестабильным. Примесь выходит из узла решетки и находится в ориентационно вырожденных низкосимметричных положениях. Между последними возможно туннелирование, что приводит, например, к электрокалорическому эффекту и другим интересным явлениям. Общая теория и конкретные расчеты подобных

центров развивались многими авторами (см., например, [409—416]).

Рассмотрение релаксационных процессов избыточных дипольных моментов (связанных с внецентровым положением примеси) необходимо также в теории примесных молекул в ионных кристаллах. О выполненных в этом направлении работах см., например, [417—419]. Электронная структура примесных молекул в щелочно-галлоидных кристаллах также подвергалась изучению, например, для иона  $O_2^-$  в работах с участием Целлера [420, 421]. Для таких центров удается построить теорию, аналогичную теории кристаллического поля для атомных примесей. Обзор некоторых сторон теории легких примесных молекул в ионных кристаллах написан Ребане [422]. Электронно-колебательные спектры таких центров обладают рядом интересных особенностей. Для их рассмотрения Ребане и Сильдом [423, 424] было применено адиабатическое приближение к системе колебаний примесного центра. Таким путем удается разделить вклады высокочастотного локального колебания и низкочастотных кристаллических колебаний.

Значительная работа проведена по исследованию примесей в молекулярных кристаллах. Теория в этой области способна удовлетворить основным запросам исследователей. Она использует специфические построения, характерные для молекулярных кристаллов, и в то же время служит хорошим объектом конкретного приложения самых общих методов теории примесных центров. С работами этого направления можно познакомиться, например, по книге Аграновича [425].

Развитие квантовомеханической теории примесных центров наряду с принципиальными успехами выявило, несмотря на обязательное использование ЭВМ, и сложность, и трудоемкость процесса получения количественных результатов. Со стороны физиков-экспериментаторов существует постоянный «спрос» на количественные результаты по самым различным вопросам теории. Это является одной из причин, по которой весьма желательно иметь достаточно простую модельную теорию примесного центра, позволяющую без особого труда получать физически достоверные количественные результаты. Построение такой теории использовало методику модель-

ного потенциала, основанную на методе псевдопотенциала. Из работ этого направления, послуживших основой для применения к примесным центрам в ионных кристаллах, можно отметить исследования Козна и Хейне [426], Абаренкова и Братцева [427], Абаренкова и Хейне [428], Абаренкова и Антоновой [429]. Изложение самого метода псевдопотенциала можно найти в книге Харрисона [430].

Уже применительно к расчету энергии связи ионных кристаллов в работе Логачева и Абаренкова [431] метод модельного потенциала показал себя весьма эффективным. Попытка применения метода псевдопотенциала к центрам окраски была сделана без особого успеха Паттерсоном [432]. Метод модельного потенциала был с успехом применен Логачевым к  $F$ -центру и  $Z_1$ -центру [433]. Разработка этого метода для двухэлектронных атомов и перенесение его на активаторы типа  $Tl^+$  в кристаллах выполнены в [434]. С хорошей точностью был найден максимум  $A$ -поглощения в  $KCl-Tl$  и впервые рассчитано положение  $A$ -поглощения  $KCl-In$  и  $KCl-Ga$ . В рамках этого метода Логачеву удалось учесть корреляционную поправку в связи с отказом от одноэлектронного приближения [435]. Ранее об этой поправке для примесных центров почти ничего не было известно и считалось, что она уменьшается при расчете разностных величин типа энергий оптических переходов. К сожалению, пока еще не ясны пути учета колебаний и построения адиабатического потенциала в этом методе.

Оригинальный вариант теории псевдопотенциала применительно к примесным состояниям и экситонам разработан Хермансоном и Филлипсом [436]. При помощи их метода Хермансону [437] удалось успешно рассчитать ряд пиков экситонного и примесного поглощения в кристаллах инертных газов. В [438] проделаны подробные расчеты для  $F$ -центров в кристаллах типа  $NaCl$  и  $CaF_2$ .

В противоположность теории электронных центров теория дырочных центров окраски развита слабо. Большинство работ посвящено  $V_K$ -центру (самозахваченная дырка в модели молекулы  $NaI_2^-$ ). Впервые возможность самозахвата дырки (в кристалле  $LiF$ ) была прямым расчетом показана Дасом, Етте и Поксом [439]. Однако рассчитанные адиабатиче-

ские потенциалы привели к оптическим характеристикам  $V_K$ -центра, далеким от опытных. Оптическое поглощение  $V_K$ -центра в КС1 и некоторых других хлоридах было в согласии с экспериментом рассчитано Гукером [440]. Оптический электрон рассматривался в поле молекулы  $Cl_2^0$ , моделируемой потенциальной ямой, и остальной решетки, моделируемой ионами с гауссовским распределением заряда. Фактически здесь идет речь о расчете экситона в модели  $V_K$ -центра. Подробный расчет с позиций теории примесных центров \*) был выполнен Вудом [441]. Ему удалось также описать экситонную люминесценцию, времена жизни возбужденных состояний и ряд релаксационных явлений. Кудыкиной и Толпыго было показано, что образование экситона в виде  $V_K$ -центра, захватившего электрон, по сравнению с обычной моделью переноса энергетически более выгодно [443, 444].

Многие черты оптических свойств поляронов малых радиусов и приемы их трактовки аналогичны таковым для примесных центров (см., например, работы Фирсова [445] и Иггса [446]).

Общая теория примесных центров должна, несомненно, охватывать одновременно локальные уровни и возмущенные примесью зонные состояния. Это необходимо для изучения всех физических процессов, где примесный центр участвует как один компонент сложной системы — при делокализации возбуждения с него и т. д. \*\*). Но даже при рассмотрении «внутрицентровых» процессов приходится учитывать зонный аспект, так как высоковозбужденные состояния могут налагаться на зону (об  $L$ -полосах мы уже упоминали). Аналогичная проблема имеется и в экситонном поглощении, где спектр отражает одновременно как локальные, так и зонные черты физической

---

\*) При возможности пренебрежения шириной экситонной зоны задача об экситоне подобна задаче о примесном центре, где «примесью» служит аномальное электронное состояние. Катионный экситон в кристалле  $TlCl$  рассчитан с таких позиций в [442].

\*\*) Кинетический аспект теории люминесцентных процессов в кристаллофосфорах остается пока феноменологическим (см., например, книги Фока [447] и Антонова-Романовского [448]). При интерпретации схемы свечения определенного вещества очень редко удается использовать расчетное значение какого-либо кинетического коэффициента (скорее всего, вероятности безызлучательного перехода) и доминирует полумпирический путь.

системы. Особенно интересно, что в дефектной области волновые функции зонных состояний могут очень сильно исказиться. В результате при определенных условиях возникают так называемые псевдолокальные состояния, которые можно трактовать как состояния резонансного упругого рассеяния электронов на дефекте [88, 449, 450], или резкие пики в энергетическом распределении электронной плотности на примеси и ее соседях [451]. В последнее время появился ряд работ этого направления, которые, в общем, были инспирированы успехами, достигнутыми при рассмотрении аналогичных проблем (псевдолокальных колебаний) в динамике неидеальных решеток \*). Интересно, что одно время динамика неидеальных кристаллических решеток оказалась по сравнению с теорией электронных состояний существенно лучше разработанной. Общим методом рассмотрения подобных задач служил метод функций Грина.

Например, в работах [451—454] были рассмотрены спектры примесных центров при переходе с основного локального состояния в возбужденные зонные состояния, изучены свойства и условия возникновения псевдолокальных уровней в различных моделях. В теории экситонов сходные идеи развивались японскими теоретиками для щелочно-галогидных кристаллов [457, 458], Хермансоном [459] для кристаллического ксенона, Рашба [460] и Левином [461] для молекулярных кристаллов.

Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах (исключая инертные газы) разработана слабо и ограничивается главным образом рассмотрением частных вопросов. Более или менее заверченный вид имеет теория донорно-акцепторных пар Вильямса для фосфоров типа  $ZnS$ . Она изложена достаточно подробно в обзоре [462].

До сих пор мало говорилось о теории колебаний кристаллических решеток с дефектами, упоминалась лишь квазимолекулярная модель. Развитие теории фононных спектров идеальных кристаллов кратко изложено в Приложении (см. также [18]). Если же нас интересуют физи-

---

\*) В различных областях физики случаи аналогичных резонансов хорошо известны. Примером могут служить состояния автоионизации, возникающие вследствие конфигурационного взаимодействия в свободных атомах [455], или резонансные ядерные реакции [456].

ческие процессы, протекающие в кристалле с примесными центрами, в частности электронно-колебательные спектры, необходимо знание возмущенных дефектом колебаний кристалла.

Ко времени выполнения работ [155, 156] и им подобных теория колебаний трехмерной решетки с дефектом еще не была создана. Квазимолекулярная модель колебаний примесного центра, введенная первоначально на основании интуитивных, хотя и обоснованных физических соображений, служила простым и удачным методом решения этой части задачи. Было известно, что дефект в решетке может вызывать затухающие по мере удаления от него локальные колебания с частотами в запрещенных для идеального кристалла областях. Поэтому в [155, 156] квазимолекулярные колебания сопоставлялись локальным колебаниям (смещениям), если же их частоты попадали в область сплошного фононного спектра основания, подразумевалась «локальные колебания, попавшие в зону» (см. [25]). Квазимолекулярная модель, получившая широкое распространение в теории центров малых радиусов, получила обоснование со стороны строгой теории колебаний решеток с дефектами [18, 20, 328, 331]. В динамике неидеальных кристаллов она была впоследствии как бы вновь открыта и стала все чаще использоваться [496—503].

Поскольку развитие исследований по динамике неидеальных кристаллов освещается в ряде изданий [9, 10, 18], мы ограничимся здесь рассмотрением положения в самых общих чертах. Начало этим исследованиям было положено работами И. М. Лифшица [504—508], разработавшего метод решения подобных задач с локализованным возмущением, основанный на классических функциях Грина. Математическое содержание теории Лифшица было проанализировано Крейном [509]. Аналогичная теория была независимо предложена в [9, 510—512]. Выяснилось, что одиночный точечный дефект в решетке\*) бесконечно мало изменяет частоты в пределах колеба-

---

\*) К настоящему времени достигнуты определенные успехи и продолжают быстро развиваться исследования по электронным и колебательным состояниям различных разупорядоченных систем (см., например, [10, 507, 513]). Эти работы очень важны для выяснения свойств широкого круга материалов, в том числе аморфных тел, и

тельных зон, за исключением возможного возникновения локальных колебаний (аналоги локализованных электронных состояний). Поэтому дальнейшая разработка теории шла по трем главным направлениям: 1) исследование свойств локальных колебаний (частоты, условия возникновения, пространственное затухание и т. д.), 2) исследование искажения вида зонных колебаний около дефекта и возникновения резонансных псевдо-локальных колебаний, 3) исследование проявлений колебаний кристалла с дефектом в различных физических процессах. Первоначально изучались более или менее упрощенные модели типа атомных цепочек и т. д. Теория для трехмерных решеток с реалистическими моделями дефектов и динамики кристалла-матрицы, позволяющая рассчитать конкретные системы, появилась гораздо позже.

Число работ, посвященных динамике кристаллов с дефектами, сейчас очень велико. Из работ по локальным колебаниям в дополнение к уже цитированным можно указать [514—545]. Значительная группа работ посвящена теории высокочастотных локальных колебаний  $U$ -центров в кристаллах типа  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaF}_2$  [154, 546—575], причем объяснение температурного поведения и дополнительной структуры соответствующих спектров инфракрасного поглощения потребовало учета ангармонических взаимодействий в решетке. Наиболее подробные расчеты локальных колебаний \*) около различных дефектов замещения в щелочно-галогидных кристаллах проведены, например, Завтом [577, 578], Бенедекком и Нарделли [579], Бенедекком и Марадудиным [580].

Подробно исследовано и искажение зонных колебаний кристалла с дефектом [33, 334, 497, 498, 514, 515, 527—529, 579—617]. Одной из первых работ, в которой рассчитывалось искажение колебаний щелочно-галогид-

---

могут в дальнейшем сыграть большую роль при изучении биологических объектов.

Развивается и динамика кристаллов с линейными и поверхностными дефектами, из которых наиболее актуальны дислокации. Частично ссылки на работы этого направления могут быть найдены в [10].

\*) К сожалению, особого развития не получила аналогия колебаний цепочек и электрических фильтров. В последних также имеются локальные колебания тока [576]. Отсюда возникает интересная возможность проведения дополнительных экспериментов.

ных кристаллов с конкретными примесями атомного (ионного) типа, была [581]. Дальнейшие наиболее полные расчеты этих систем выполнены Бенедекком и Нарделли [614, 615], Ксином, Марадудиным и Колдуэлл-Хорсфоллом [554], Радосевичем и Уолкером [610] и Клейном [613].

Под влиянием примеси вид зонных (кристаллических) колебаний, т. е. соотношение амплитуд смещений атомов в области дефекта, может претерпевать коренные изменения. При достаточно сильном возмущении смещения примеси и ее соседей показывают хорошо выраженные максимумы в зависимости от частоты колебаний (резонансное рассеяние фононов на дефекте). Движение частиц дефектной области определяется тогда в основном колебаниями в относительно узких участках фононного спектра. Сами эти колебания проявляют себя во многом подобно локальным колебаниям\*). Последнее привело к разработке концепции псевдолокальных (квазилокальных) колебаний, являющейся, по существу, развитием и конкретизацией квазимолекулярной модели колебаний примесного центра. Впервые на наличие псевдолокальных колебаний указали Броут и Вишер [586] и Каган и Иосилевский [590].

В связи с решением задачи о колебаниях кристалла с примесью появилось много работ, рассматривающих проявления этих колебаний в различных физических процессах. Обычно частоты локальных и псевдолокальных колебаний рассчитывались именно в связи с изучением таких процессов (инфракрасное поглощение, комбинационное рассеяние, теплопроводность, рассеяние нейтронов, эффект Мёссбауэра, теплоемкость, спин-решеточная релаксация и т. д.) в конкретных системах. Об этих проявлениях будет подробнее сказано в гл. 3. Здесь же отметим лишь наличие целого ряда работ, в которых изучается или вычисляется частотное распределение электронно-колебательного взаимодействия в оптических полосах примесных центров [8, 20, 34, 328, 334, 384, 388, 497, 598, 619—629]. При этом оказывается, что учет

---

\*) Этот аспект подтверждается также исследованием временной релаксации колебательной энергии в условиях наличия псевдолокальных колебаний [515, 533, 582, 592, 618].

искажения колебаний дефектом весьма существен. Использование фононного спектра идеального кристалла (например, в [619, 620]) существенно искажает частотное распределение взаимодействия.

Уже со времени работы Пекара и Кривоглаза [167] было известно, что локальные и кристаллические колебания с малой дисперсией при слабой электрон-фононной связи могут вызывать линейчатую структуру низкотемпературных спектров поглощения и люминесценции. В последнее время системы с квазилинейчатыми электронно-колебательными спектрами подверглись широкому экспериментальному изучению в связи с их практической ценностью в качестве лазерных материалов\*) (см., например, [630, 631]).

С другой стороны, интерес к квазилинейчатым спектрам стимулировался возможностью прямого наблюдения в них частот локальных и псевдолокальных колебаний и аналогией с эффектом Мёссбауэра на примесном ядре. Последний представляет собой также существенное проявление локальной динамики примесного центра [8, 26, 586, 588—591, 603, 636—643]. В случае электронно-колебательных полос речь идет о частотном распределении стоковых потерь, в эффекте Мёссбауэра — импульса отдачи. Поэтому оптические квазилинейчатые спектры можно рассматривать как аналоги мёссбауэровских спектров.

Теория квазилинейчатых электронно-колебательных спектров была подробно развита благодаря работам Кривоглаза, Мак Камбера, Ребане, Силсби, Трифонова, Хижнякова и других [8, 20, 22, 26, 189, 190, 210, 216, 625, 629, 637, 641, 642, 644—660]. На основании теории были получены и интерпретированы многие новые и старые экспериментальные данные\*\*).

Топологически спиновые волны в кристаллах аналогичны колебаниям решетки. Возможны локальные и псевдолокальные магнитные состояния [662, 663], исследование которых продвинулось уже достаточно далеко. В спектре парамагнитного резонанса должен присутствовать

---

\*) Определенной перспективностью в этом направлении обладают и центры со сплошными полосами [632—635].

\*\*) Локальные и псевдолокальные колебания могут также проявляться в не прямых переходах, отвечающих примесно-индуцированной излучательной рекомбинации в полупроводниках [661].

аналог линии Мёссбауэра [271]. Экспериментально удается наблюдать аналогично фононного крыла оптических и мёссбауэровских спектров благодаря одновременному рождению с электронным возбуждением магновов [664]. Парамагнитный резонанс в примесных центрах кристалла представляет собой самостоятельную, довольно хорошо разработанную теоретически область (см., например, книги [665—667]). Идейно эта область, однако, тесно связана с общей теорией реальных кристаллов. Теория рассеяния нейтронов во многом аналогична теории эффекта Мёссбауэра, развитие теории для кристаллов с дефектами по этому направлению отражено в книге Кривоглаза [668].

Как и в физике твердого тела вообще, для теории примесных центров было плодотворным использование методов квантовой теории поля и статистической физики. Этими методами удается без особого труда получать основные формулы для характеристик самых различных физических процессов, в то время как другие более старые методы иногда вообще отказывают. При расчете же самих параметров теории, исходя из «первых принципов», пользуются более традиционными квантовомеханическими (-химическими) представлениями.

Следует подчеркнуть, что должный количественно-конкретный уровень современной теории примесных центров (и теории твердого тела вообще) решающим образом основан на успехах в создании и применении электронных вычислительных машин.

Сложность и разнообразность энергетического спектра твердых тел в связи со сложными релаксационными процессами квазистационарных состояний делают актуальными классификацию и изучение возможности разделения традиционных физических процессов. Например, для теории примесных центров существенна классификация видов вторичного свечения. Исследования этого вопроса были начаты Степановым и Апанасевичем [669, 670] и продолжены Перлиным [196, 197]. Исследования последнего времени Ребане, Хижнякова и Техвер [671—673], а также Трифонова и Пойкера [674] показали, что разделение резонансного вторичного свечения, например, на люминесценцию и комбинационное рассеяние возможно лишь при условии достаточно быстрой колебательной

релаксации по сравнению с оптическим временем жизни. Возможно наблюдение так называемой «горячей люминесценции» с отдельных неравновесно заселенных колебательных уровней.

На этом мы окончим беглый обзор развития теории примесных центров. На многих сторонах вопроса нет возможности остановиться. Весьма широкая область разрабатываемых проблем, по-видимому, усматривается без труда. При принятом стиле изложения можно было ограничиться и меньшим числом ссылок, многие работы нами просто называются. Все же автор решил указать несколько более обширную литературу, чтобы помочь лицам, желающим более подробно ознакомиться с определенным вопросом. К сожалению, автору не удалось, по различным причинам, отметить исследования многих лиц, которым он приносит свои извинения. Ряд дальнейших ссылок могут быть найдены в цитируемых работах.

В итоге можно констатировать, что теория примесных центров достигла определенного уровня развития, позволяющего для наиболее простых центров в ионных кристаллах рассмотреть качественно и рассчитать количественно большинство их свойств. С другой стороны, настоящая книга иллюстрирует и значительные трудности, с которыми сталкивается теория применительно к реальным кристаллам. Если на ранних этапах развития в теории доминировал объясняющий элемент, то в последнее время направляющая роль теории в исследованиях начинает быстро возрастать.

Из основных задач теории, ждущих быстрого решения, в обсуждаемом круге проблем следует отметить следующие: а) рассмотрение полного энергетического спектра кристалла с дефектом в полной динамической связи (одновременное рассмотрение локальных уровней и зон с учетом влияния их заселенностей, колебаний решетки и т. д.), б) микрорасчет кинетических коэффициентов, определяющих сложные физические процессы во всем объеме кристалла, в) изучение процессов более высоких порядков, в частности, связанных с применением лазеров, г) создание более или менее общей теории для систем со сложной химической связью (и дырочных центров окраски).

## ПРИМЕСНЫЙ ЦЕНТР В СТАТИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

### § 1. Основные приближения и уравнения Хартри — Фока для кристалла

1. Адиабатическое приближение. Кристалл является сложной многочастичной системой из ядер и электронов. В нерелятивистском приближении такой системе отвечает гамильтониан

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_g \frac{\hbar^2}{2M_g} \Delta_g + \frac{e^2}{2} \sum'_{g,h} \frac{Z_g Z_h}{R_{gh}} - \\
 & - \sum_i \left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_g \frac{e^2 Z_g}{|r_i - R_g|} \right) + \frac{e^2}{2} \sum'_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} = \\
 = & - \sum_g \frac{\hbar^2}{2M_g} \Delta_g + V_{\text{ял}}(R) - \sum_i \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r, R) \right] + \\
 & + \frac{e^2}{2} \sum'_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

Здесь индексы  $g$  и  $h$  относятся к ядрам, положение которых дается векторами  $R_g$ , масса и зарядовое число ядер равны  $M_g$  и  $Z_g$  соответственно, а  $R_{gh} = |R_g - R_h|$ . Положение электронов с массами  $m$  дается векторами  $r_i$ , причем  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ . Совокупность ядерных координат обозначается  $(R)$ , а для обозначения полной совокупности координат электронов используется символ  $(x) = (r, \sigma)$ , где  $(\sigma)$  — совокупность спиновых переменных. Штрих у знака суммы означает исключение членов самодействия.

Вследствие математических трудностей исследование уравнения Шредингера с гамильтонианом (1)\*

$$H\Phi(x, R) = E\Phi(x, R) \quad (2.2)$$

\*) Ссылки на формулы каждой данной главы будут даваться без указания номера главы.

без разделения движения электронов и ядер в настоящее время нереально. Но и сам качественный анализ происходящих в твердом теле физических процессов указывает на целесообразность приближенного разделения взаимодействующих электронной и ядерной подсистем. Это дает также разумные исходные состояния для учета взаимодействия подсистем, имеющего действительно решающее значение в ряде вопросов. Поэтому воспользуемся адиабатическим приближением, выбирая полную волновую функцию кристалла в виде

$$\Phi_{\lambda l}(x, R) = \chi_{\lambda l}(R) \Psi_l(x, R), \quad (2.3)$$

где  $\chi_{\lambda l}$  — функция ядерной, а  $\Psi_l$  — электронной подсистемы. Вместо (2) теперь можно получить два уравнения:

$$\left[ - \sum_j \left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + V_j(r, R) \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{яд}(R) \right] \Psi_l(x, R) = W_l(R) \Psi_l(x, R), \quad (2.4)$$

$$\left[ - \sum_g \frac{\hbar^2}{2M_g} \Delta_g + W_l(R) \right] \chi_{\lambda l}(R) = E_{\lambda l} \chi_{\lambda l}(R), \quad (2.5)$$

если пренебречь членом неадиабатичности

$$- \sum_g \frac{\hbar^2}{2M_g} [2\nabla_g \chi_{\lambda l} \nabla_g \Psi_l + \chi_{\lambda l} \Delta_g \Psi_l], \quad (2.6)$$

определяющим влияние скоростей ядер на электронное движение.

Уравнение (4) определяет электронные состояния, зависящие параметрически от конфигурации ядер, а (5) описывает движение ядер. Собственное значение электронного уравнения  $W_l(R)$  играет роль потенциальной энергии ядер и называется адиабатическим потенциалом,  $E_{\lambda l}$  — полная энергия системы. Несмотря на разделение электронного и ядерного движений, система (4), (5) учитывает электроинно-колебательное взаимодействие, заключающееся в зависимостях  $W(R)$  и  $\Psi(R)$ . В свою очередь характеристики ядерного движения зависят от электронного состояния системы. Вообще говоря, нельзя даже быть уверенным, что симметрия пространственного расположения ядер, имеющая место в одном электронном состоянии, сохранится для другого.

Легко показать, что в определенном электронном состоянии диагональные матричные элементы оператора неадиабатичности (6) вносят малый вклад порядка  $m/M$ . Однако этого нельзя сказать о недиагональных матричных элементах оператора неадиабатичности, особенно в условиях, когда имеются вырожденные или близкие электронные состояния, энергетическое расстояние между которыми сравнимо со значением среднего кванта энергии ядерного движения. Следовательно, адиабатическое приближение будет приемлемым для невырожденных электронных уровней при отсутствии «квазивырождения». В противном случае необходимо в той или иной форме учитывать неадиабатичность. При этом простая аппроксимация (3) становится непригодной и функция  $\Phi(x, R)$  должна содержать подходящую линейную комбинацию вырожденных или квазивырожденных электронных функций\*). В этом случае с точки зрения аппроксимации (3) с изменением конфигурации ядер изменяется уже само электронное квантовое число и электронная функция кардинально меняет свой характер.

В системах, где боровские частоты рассматриваемых (оптических) электронов сравнимы с частотой кванта энергии движения ядер, адиабатическое приближение может оказаться вовсе неприемлемым. Вследствие медленного движения электронов ядра уже успевают «чувствовать», хотя бы частично, влияние мгновенного расположения электронов. С теорией, обходящей неадиабатичность, читатель может более подробно познакомиться по работам [11, 168, 675, 676].

Приближение, аналогичное адиабатическому, может быть использовано и в других случаях, когда удается выделить быструю и медленную подсистемы, например, когда имеются быстрые электроны остова кристалла и медленные примесные электроны\*\*) [5], или «быстрое»

\*) Положение вещей напоминает здесь теорию возмущений для вырожденных уровней.

\*\*) При этом примесные электроны «чувствуют» только усредненное поле электронов остова, а состояние последних зависит от мгновенного расположения оптических электронов. Такое приближение называют либо вторым адиабатическим, либо квазиадиабатическим приближением.

локальное колебание и медленные кристаллические колебания [423, 424].

В настоящей главе мы отвлечемся от движения ядер и рассмотрим электронную подсистему при фиксированной конфигурации ядер. При этом в (4) можно не писать  $(R)$  и опустить  $V_{як}$ .

2. Об уравнениях Хартри — Фока для кристалла. Электронное уравнение (4) остается все еще очень сложным. Дальнейшее его упрощение достигается использованием одноэлектронного приближения. Это означает, что волновая функция системы строится в виде определителя или комбинации определителей из одноэлектронных функций, относящихся к одной электронной конфигурации. Оценить вносимую одноэлектронным приближением погрешность нелегко. Обычно в теории примесных центров конечной целью является получение величин разностного характера: энергий переходов, энергий связи, искажения решетки и т. д. Опыт теории ионных кристаллов показывает, что корреляционная энергия, определяемая как разность между точной энергией и ее значением в одноэлектронном приближении, при этом в значительной мере сокращается. Поэтому можно думать, что для примесного центра в ионном кристалле учет корреляции электронов (с антипараллельными спинами) имеет примерно такое же значение, как для соответствующего свободного атома (иона) примеси. При необходимости от может быть проведен, не говоря уже о случаях, когда многоэлектронность является качественно определяющим фактором всей физической ситуации.

Наиболее общим методом рассмотрения многоэлектронных систем в одноэлектронном приближении, в том числе кристалла, является метод Хартри — Фока. Остановимся кратко на некоторых чертах схемы Хартри — Фока для неметаллических (идеальных) кристаллов (подробнее см. [677]).

Будем различать случаи, когда существует одна волновая функция — определитель из одноэлектронных функций

$$\psi_i(x_j) = \psi_i(r_j) \xi_i(\sigma_j) \quad (2.7)$$

( $\xi_i$  — спиновая функция), дающих минимум функционалу

энергии, и когда таких функций несколько. В первом случае основное состояние кристалла не вырождено и  $n$  электронов кристалла распадаются на два одинаковых роа с противоположными спинами, смешанная плотность которых

$$\rho(r', r) = e \sum_{i=1}^{n/2} \Psi_i^*(r') \Psi_i(r). \quad (2.8)$$

Полная энергия электронов в нерелятивистском приближении равна

$$W = 2e \int h \rho(r, r) d\tau + \iint \frac{2\rho(r', r') \rho(r, r) - \rho(r', r) \rho(r, r')}{|r - r'|} d\tau d\tau', \quad (2.9)$$

где

$$h = -\frac{\hbar^2}{2me} \Delta - \sum_g \frac{Z_g}{|r - R_g|}. \quad (2.10)$$

Для определения ортонормированной совокупности функций отсюда получаем систему уравнений Хартри—Фока:

$$F \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i + \sum_{k \neq i} \epsilon_{ik} \Psi_k(r), \quad (2.11)$$

$$F \Psi_i = e \left[ h + 2 \int \frac{\rho(r', r')}{|r - r'|} d\tau' \right] \Psi_i(r) - \int \frac{\rho(r', r)}{|r - r'|} \Psi_i(r') d\tau'. \quad (2.12)$$

Оператор  $F$  инвариантен по отношению к преобразованиям симметрии кристалла, и решения (11) образуют базис приводимого представления группы симметрии системы. Если это представление привести, то в (11) недиагональные параметры  $\epsilon_{ik}$  исчезают и решения

$$F \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.13)$$

являются базисными функциями неприводимых представлений группы симметрии.

Собственные значения  $\epsilon_i$  уравнений (13) могут приближенно рассматриваться как потенциалы ионизации системы. Приближение соответствует пренебрежению изменением состояний остальных электронов образующейся дыркой. Подобное приближение сопоставление

возможно только в том случае, если уравнения Хартри — Фока имеют форму (13) без недиагональных множителей Лагранжа.

Для идеального кристалла свойства симметрии описываются пространственной группой и решения (13) имеют вид блоховских волн, а  $\epsilon_i = \epsilon_s(\mathbf{k})$  — зонный характер. Зону собственных значений  $\epsilon_s(\mathbf{k})$  можно приближенно отождествлять с дырочной зоной. В том же смысле можно говорить о  $\epsilon_s(\mathbf{k})$  как о заполненной электронами зоне. Полная энергия системы — дискретный уровень.

Если представление, по которому преобразуются решения (11), приведено не полностью, то матрица  $\epsilon_{ik}$  диагонализуется только частично. Например, в случае функций Ванье ( $N$  — число элементарных ячеек)

$$a_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_g} \psi_{s\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

система (11) принимает вид

$$\hat{F}a_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) = \sum_h \epsilon_{sg, sh} a_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_h), \quad (2.15)$$

где  $\hat{F}$  теперь записано через функции Ванье. Введением функций Ванье, учитывающих только точечную симметрию кристалла, достигается диагонализация  $\epsilon_{ik}$  лишь по индексу электронной зоны  $s$ . Недиagonальные множители Лагранжа учитывают трансляционное вырождение, а соответствующие диагональные множители не являются приближенными потенциалами ионизации. Диагонализация матрицы энергии и снятие трансляционного вырождения достигаются введением блоховских функций\*).

Конечно, как блоховский, так и атомного типа одноэлектронные базисы позволяют сконструировать многоэлектронную функцию кристалла правильной симметрии; разница заключается в симметрии одноэлектронных функций. Для многоэлектронной функции унитарное

\*) Оператор (12) инвариантен относительно преобразований симметрии кристалла также в базисе функций типа Ванье, поскольку инвариантна смешанная плотность. Последнее же следует из того, что функции (14) преобразуются по регулярному представлению подгруппы трансляций.

преобразование от  $\psi_{sk}$  к  $a$ , несущественно и свойства коллектива электронов от этого не изменяются.

Если, сохранив свойства симметрии, заменить в (11) и (12) потенциалы, разные для различных состояний, неким средним потенциалом, придем к обычной зонной теории.

Аналогично могут быть рассмотрены состояния кристалла с вырожденным основным состоянием: кристалл с дополнительным электроном вне замкнутых оболочек, кристалл, из замкнутых слоев которого удален один электрон, а также кристалл с электронно-дырочной парой. В этих случаях сама полная электронная энергия системы имеет зонный характер. В работе [678] показано, что схема Хартри—Фока может быть использована и для расчета такого существенно многоэлектронного состояния, как экситон, если волновую функцию строить в виде суперпозиции определителей, учитывающей трансляционное вырождение.

Система (13) имеет, вообще говоря, бесконечное число решений. Лишь  $n/2$  самых низких занятых орбиталей отвечают одноэлектронным состояниям рассматриваемой системы. Сопоставление остальных (пустых) состояний возбужденным состояниям системы, в общем, недопустимо. Это связано с тем, что в случае занятых состояний ввиду наличия обменного члена каждый электрон взаимодействует с  $n-1$  электронами, как и должно быть, а в случае «пустых» — с  $n$  электронами. Поэтому при расчете возбужденных состояний следует прямо задавать исследуемую электронную конфигурацию с правильными свойствами симметрии. Самосоглашение, достигаемое в процессе решения уравнений, не может быть, конечно, достаточным критерием верности решения.

Мы используем для построения теории примесных центров схему Хартри—Фока. Для центров малых радиусов этот путь, внося достаточное упрощение при трактовке электронного коллектива, практически целесообразен. Однако для примесных центров больших радиусов, когда имеются весьма слабо связанные электроны, для их выделения из коллектива электронов остова квазиатомическое приближение может оказаться более целесообразным. Электроны остова «чувствуют» здесь поле

оптических электронов более детально, и с точки зрения схемы Хартри—Фока корреляционные и поляризационные эффекты играют заметную роль.

## § 2. Локальные и псевдолокальные состояния электронов кристалла с примесным центром

**1. Общие замечания.** Задача собственно о кристалле начинается, когда в уравнении (1) конфигурация ядер ( $R_g$ ) задается в виде пространственной решетки. В общей теории расположение ядер подлежало бы определению в результате решения многоядерной и многоэлектронной задачи. Равновесные расстояния между ядрами при заданной симметрии их расположения рассчитать нетрудно. Однако сама симметрия практически никогда не рассчитывается, а задается на основании опытных данных. При этом обычно подразумевают основное электронное состояние кристалла. Вследствие электрон-фононного взаимодействия симметрия решетки для других электронных состояний может оказаться иной.

Пусть в кристалле имеются примесные центры. Будем считать их концентрацию столь малой, что можно рассматривать отдельные невзаимодействующие центры. Сам центр может содержать один или несколько ионов примеси, дефектов и т. д. Далее мы увидим, что в типичных случаях центры без избыточных зарядов можно считать невзаимодействующими, если они отстоят на 8—9 кратчайших межионных расстояний.

Введение примеси в кристалл приводит к утере трансляционной инвариантности, и симметрия системы будет определяться местной точечной группой примеси, если электронная оболочка ее полносимметрична\*). Обычно это группа точечной симметрии решетки. Тогда все электронные состояния кристалла с примесью следует классифицировать по этой точечной группе.

Одноэлектронные функции, из которых составляется определитель  $\Psi(x, R)$  в схеме Хартри—Фока, можно выбрать в виде линейных комбинаций ортогональных функций, центрированных на отдельных узлах. Эти

\*) Если собственная симметрия примеси ниже, чем местная симметрия (примесная молекула), то эта более низкая симметрия и является определяющей.

комбинации будут преобразовываться по неприводимым представлениям указанной точечной группы. Энергетическая матрица будет при этом диагональной и одноэлектронные энергии могут приближенно сопоставляться потенциалам ионизации. Они будут образовывать квазидискретный континуум — зону (зоны) и набор локальных уровней. Имеется, вообще говоря, большое число функций, принадлежащих одному и тому же неприводимому представлению, но с различными в пределах зоны энергиями. Поэтому понадобится дополнительная диагонализация в пределах каждой из таких совокупностей функций. Индекс, различающий получающиеся состояния, сопоставим с квазимпульсом  $k$ , сохраняющим смысл с точностью до  $\sim N^{-1}$ . Очевидно, не все возможные значения  $k$  встречаются для определенного неприводимого представления.

При этом необходимо иметь в виду, что поблизости от примеси распределение электронной плотности зонных состояний в зависимости от энергии может быть существенно иным, чем в идеальном кристалле.

Оптимальный прямой подход, конечно, не плодотворен. Поскольку граница зоны не искажается дефектом [679], целесообразно иметь теоретическую схему, где зона идеального кристалла выступала бы как заданная характеристика. В следующем пункте мы познакомимся с подобным общим методом в традиционной схеме сильной связи, ставя перед собой главным образом цель качественного рассмотрения вопроса. В теории примесных центров малых радиусов главный интерес обычно представляет расчет хорошо локализованных уровней. Теория, дающая определенные количественные результаты приемлемой точности, может быть здесь развита достаточно простым путем. С этой целью в качестве одноэлектронных функций берутся просто функции, центрированные на отдельных узлах решетки, так что

$$\Psi(x, R) = (n!)^{-1/2} \det \{ \psi_k(x_{ig}, R) \}. \quad (2.16)$$

Примесь предполагается расположенной в нулевом узле, а одноэлектронные функции имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_k(x_{ig}, R) &= \psi_k(r_i - R_g) \xi_{\pm}(\sigma_i) \\ (i, k &= 1, \dots, n_g; \quad g = 0, \dots, N), \end{aligned} \quad (2.17)$$

причем  $n_g$  — число функций, центрированных на узле  $g$ ;  

$$\sum_g n_g = n.$$

В записи (16) лишь одноэлектронные функции, центрированные на примеси ( $k=1, \dots, n_0$ ), будут базисными функциями неприводимых представлений группы симметрии. Следовательно, матрица энергии недиагональна. Диагональные элементы ее одинаковы для эквивалентных функций эквивалентных узлов, не подверженных влиянию примеси. Диагональные элементы для примеси и ее соседей другие. В процессе диагонализации матрицы из этих элементов соответственно возникают зоны, собственно примесный уровень (волновая функция складывается преимущественно из функций примесного узла) и индуцированные (волновая функция складывается главным образом из функций примесного и соседних узлов) локальные уровни [679].

Если эту диагонализацию не проводить, то в пренебрежении влиянием конечной ширины зоны энергия собственно примесного уровня будет отсчитываться локальному уровню. Такой подход был повсеместно использован в микрорасчетах примесных центров и центров окраски, упоминаемых в гл. I.

Для центров малого радиуса (тем более при расчете свойств разностного характера), когда недиагональные энергетические матричные элементы вследствие слабого перекрытия функций различных узлов малы, такой метод вполне себя оправдал.

Для индуцированных локальных уровней пренебрежение недиагональными элементами означает свертывание ширины валентной зоны, с которой эти уровни генетически связаны, в нуль. Такое приближение разумно в качестве исходного приближения для глубоких уровней, когда разница диагональных элементов для соседей примеси и других узлов того же типа больше полуширины зоны. Получаемые индуцированные уровни дополнительно вырождены в соответствии с числом эквивалентных соседей примеси. Взаимодействия, аналогичные определяющим ширину зоны, снимают это вырождение.

При подобном упрощенном подходе остаются некоторые трудности и неясности в рассмотрении расположения локальных уровней относительно энергетических зон.

2. Электронные состояния примесного кристалла в схеме сильной связи. Рассмотрим теперь методом функций Грина [504—506] характер измененной, вносимых примесью в электронный спектр кристалла. Преследуя здесь качественно-иллюстративные цели, воспользуемся традиционной моделью сильно связанных электронов [680]. Модель сильной связи является, по-видимому, адекватной для описания валентных зон и недалеких от них локальных уровней в ионных кристаллах. В целях простоты ограничимся однозонным приближением, которое можно считать применимым, если энергия связи локальных состояний существенно меньше ширины запрещенной зоны. Будем также считать, что есть только один уровень примеси, возмущающий зону, а сама примесь не обладает избыточным зарядом.

В методе сильной связи каждая энергетическая зона кристалла рассматривается как результат  $N$ -кратного ( $N$  — число элементарных ячеек) расщепления атомного уровня. Для определения зонной структуры волновая функция кристалла, удовлетворяющая уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

где  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_g)$  — периодический потенциал, разлагается по атомным функциям. Последние центрированы на отдельных узлах, так что

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{s,g} C_s(g) a_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) \quad (s = 1, \dots, t), \quad (2.19)$$

где  $t$  — кратность вырождения атомного уровня. Функции  $a(\mathbf{r})$  удовлетворяют уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) \right] a_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) = \varepsilon_0 a_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) \quad (2.20)$$

и считаются все взаимно ортогональными.

Подстановка (19) в (18) с учетом (20) дает систему уравнений для определения  $C_s(g)$ :

$$(\varepsilon - \varepsilon_0^s) C_s(g) = \sum_{s' \neq s} Q_{gg}^{ss'} C_{s'}(g) + \sum_{g' \neq g} \sum_{s'} Q_{gg'}^{ss'} C_{s'}(g'). \quad (2.21)$$

Здесь

$$Q_{gg'}^{ss'} = \int a_s^*(r-R_g) [V(r) - U(r-R_g)] a_{s'}(r-R_g) d\tau, \quad (2.22)$$

$$\bar{\epsilon}_0^s = \epsilon_0 + Q_{00}^{ss} \quad (Q_{00}^{ss} < 0). \quad (2.23)$$

Величина  $\bar{\epsilon}_0^s$  — смещенный полем кристалла атомный уровень, который также расщепляется, если  $Q_{00}^{ss}$  различно для разных  $s$ .

Для идеальной решетки

$$C_s(g) \rightarrow C_s^0(g) = N^{-1/2} b_s(k) e^{ikR_g} \quad (2.24)$$

и (21) сводится к системе  $t$  уравнений для  $b_s$ . Условия разрешимости ее определяют  $t$  зон  $\epsilon_n(k)$ .

Пусть теперь атом в нулевом узле  $R_g=0$  замещен примесным атомом, один из уровней  $E$  которого близок к зоне  $\epsilon_n(k)$  основания, причем

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U'(r) \right] \varphi_s(r) = E \varphi_s(r) \quad (s=1, \dots, t'). \quad (2.25)$$

Для всего кристалла имеем возмущенное уравнение

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + V'(r) \right] \psi(r) = \epsilon \psi(r), \quad (2.26)$$

где

$$V'(r) = U'(r) - U(r). \quad (2.27)$$

Решения уравнения (26) будем искать в виде

$$\psi(r) = \sum_{s=1}^{t'} C_s(0) \varphi_s(r) + \sum_{g \neq 0} \sum_{s=1}^t C_s(g) a_s(r-R_g), \quad (2.28)$$

причем функции  $\varphi_s(r)$  и  $a_s(r-R_g)$  считаются ортогональными. Далее следует подставить (28) в (26) с учетом (25) и (21). При этом нужно отличать случаи  $t=t'$  и  $t \neq t'$ . Пусть сначала кратность вырождения состояния примеси такая же, как у атома основания ( $t=t'$ ). Тогда получим

$$\begin{aligned} & (\epsilon - \bar{\epsilon}_0^s) C_s(g) = \\ & = \sum_{s' \neq s} Q_{gg'}^{ss'} C_{s'}(g) + \sum_{g' \neq g} \sum_{s'} Q_{gg'}^{ss'} C_{s'}(g') + \sum_{g', s'} W_{gg'}^{ss'} C_{s'}(g'). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Здесь матрица  $W$  определяет возмущение со стороны примеси и имеет следующие отличные от нуля элементы:

$$\left. \begin{aligned} W_{00}^{ss} &= \bar{\epsilon}_s - \bar{\epsilon}_0^s, \quad \bar{\epsilon}_s = E + Q_{00}^{ss}, \\ W_{00}^{ss'} &= Q_{00}^{ss'} - Q_{00}^{s's} = \int \varphi_s^*(r) [V(r) - U(r)] \varphi_{s'}(r) d\tau - Q_{00}^{s's}, \\ W_{0g}^{ss'} &= Q_{0g}^{ss'} - Q_{0g}^{s's} = \\ &= \int a_s(r - R_g) [V(r) - U(r - R_g)] \varphi_{s'}(r) d\tau - Q_{0g}^{s's}, \\ W_{gg'}^{ss'} &= \int a_s^*(r - R_g) V'(r) a_{s'}(r - R_{g'}) d\tau \quad (g \neq 0). \end{aligned} \right\} \quad (2.30)$$

Члены  $W_{00}$  описывают сдвиг и расщепление атомного уровня примеси в статическом поле решетки, а  $W_{gg}$  при  $g \neq 0$  — сдвиг и расщепление уровней соседей примеси за счет возмущения. Недиagonальные члены  $W_{0g}$  связаны с изменением взаимодействия примеси с ее соседями. Члены типа  $W_{gg'}$  ( $g \neq g' \neq 0$ ) мы опустим.

Прежде чем перейти к решению (29), отметим, что подобные системе (29) уравнения можно также получить в схеме Хартри — Фока для примесного кристалла. При этом величины  $V$ ,  $V'$ ,  $Q$ ,  $W$  и т. д. получают детальный смысл через одноэлектронные функции. Достаточно простой пример подобного рода изучен в [679].

Решение общей задачи об электронных состояниях кристалла с примесью могло бы быть получено последовательно именно этим путем. Тогда по теории, аналогичной развиваемой в последующих параграфах в схеме Хартри — Фока, вычислялись и уточнялись бы параметры матрицы  $W$  с учетом полного коллектива электронов (с предположением, в случае необходимости, достаточно широкого базиса атомных функций\*), что имеет особое значение при наличии ковалентных связей). Далее по теории, аналогичной изложенной в остальной части этого параграфа, в многозонном приближении вычислялись бы положения локальных уровней относительно зон и т. п. При этом наибольшую трудность представила бы проблема учета неортогональности функций различных узлов и вычисление многозонных функций Грина по полной информации о зонной структуре идеального кри-

\*) С возможным включением функций непрерывного спектра.

сталла. Подобная общая программа для примесных центров в ионных кристаллах еще не реализована. Но успехи в расчетах зонной структуры (см. Приложение) и развитие теории примесных центров при современных вычислительных возможностях делают такую постановку задачи реальной.

Вернемся теперь к уравнению (29), переписав его в матричном виде:

$$(\epsilon - Q - W)C = 0. \quad (2.31)$$

В целях получения локализованных решений теперь можно написать

$$\left. \begin{aligned} C &= GWC, \\ G &= (\epsilon - Q)^{-1}; \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

$G$  — оператор резольвенты идеального кристалла.

Матрица  $W$  согласно основным предположениям локализована в определенной области I около примеси. Остальную область кристалла, куда возмущение примеси непосредственно не простирается, назовем областью II. Соответственно матрицы в (31) могут быть разбиты на блоки, причем  $W = W_{II} = w$ . Тогда из (32) имеем

$$\left. \begin{aligned} C_I &= G_{II} w C_I, \\ C_{II} &= G_{II} w C_I. \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

Условие разрешимости первого уравнения

$$\det \left| \delta_{gg'} - \sum_h G_{II}(gh; \epsilon) w_{hg'} \right| = 0 \quad (2.34)$$

определяет допустимые значения  $\epsilon$ , а тогда по (33) вычисляются и собственные векторы  $C$ , т. е. волновые функции. Один из коэффициентов  $C(g)$  определяется условием нормировки.

Сложность проблемы заключается в необходимости вычисления функции Грина

$$\begin{aligned} G_{gg'}^{ss'}(\epsilon) &= \sum_{k, n} \frac{C_s^{0*}(g; k) C_{s'}^0(g'; k)}{\epsilon - \epsilon_n(k)} = \\ &= N^{-1} \sum_{k, n} \frac{b_s^*(k) b_{s'}(k)}{\epsilon - \epsilon_n(k)} e^{-ik[R_g - R_{g'}]}. \end{aligned} \quad (2.35a)$$

При исследовании локальных состояний нам понадобится формула

$$\sum_{h, p} C_{gh}^{sp}(\epsilon) C_{hg'}^{ps'}(\epsilon) = -\frac{\partial}{\partial \epsilon} C_{gg'}^{ss'}(\epsilon), \quad (2.35b)$$

справедливость которой можно доказать на основании (35a).

Если же нас интересует искажение зонных состояний примесью (энергетический спектр в пределах каждой ветви  $\epsilon_n$  непрерывен), следует непосредственно исходить из функции Грина неидеального кристалла  $\mathcal{G}$ , так как (35a) содержит большое число полюсов при  $\epsilon = \epsilon_n(\mathbf{k})$ .

Определив \*)

$$\mathcal{G} = (z - Q - W)^{-1}, \quad z = \epsilon - i\gamma, \quad (2.36)$$

видим, что функция Грина неидеального кристалла связана с функцией Грина идеального кристалла (32a) уравнением Дайсона

$$\mathcal{G} = G + GW\mathcal{G}. \quad (2.37)$$

Разбивая  $\mathcal{G}$  на блоки, получаем из (37) для дефектной области I

$$\mathcal{G}_{II} = G_{II} + G_{II}\omega\mathcal{G}_{II} \quad (2.38)$$

или

$$\mathcal{G}_{II} = (1 - G_{II}\omega)^{-1}G_{II}. \quad (2.39)$$

Теперь настало время использовать свойства симметрии для дальнейшего упрощения задачи. Матрица  $G_{II}$  обладает, очевидно, всеми элементами симметрии точечной группы узла  $g=0$ , так что точечная группа  $G_{II}\omega$  определяется симметрией возмущения  $\omega$ , если симметрия  $\omega$  более низка. Классификация по неприводимым представлениям точечной группы дефектной области обеспечивается привлечением обычных методов молекулярных орбит (см., например, [681]). В общем случае матрица  $G_{II}\omega$  неэрмитова (хотя  $G_{II}$  и  $\omega$  эрмитовы), в силу чего ее собственные значения  $\lambda(z)$  могут быть комплексными, а собственные векторы — двух типов, правые ( $\xi$ ) и левые ( $\eta$ ).

\*) В конечных результатах подразумевается, конечно, предел  $\gamma \rightarrow 0$ .

С учетом этих определений можем вместо (39) написать (опуская индексы  $s$  и  $s'$ )

$$\mathfrak{G}_{gg'}(z) = \sum_{\mu\sigma i} \frac{\xi_{\mu\sigma i}(g)}{1 - \lambda_{\mu\sigma}(z)} \sum_{h \in I} \eta_{\mu\sigma i}(h) G_{hg'}(z). \quad (2.40)$$

Здесь  $\mu$  обозначает тип неприводимого представления,  $\sigma$  различает повторяющиеся представления, а  $i$  — строки вырожденного представления. При наличии повторяющихся представлений векторы  $\xi$  и  $\eta$  также зависят от  $z$ .

Функцию Грина неидеального кристалла можно также представить в виде

$$\mathfrak{G}_{gg'}(z) = \sum_j \frac{C_g^*(j) C_{g'}(j)}{z - E_j}, \quad (2.41)$$

где  $E_j$  — разрешенные значения гамильтониана  $Q+W$ . Эта запись позволяет сразу усмотреть, что величина

$$\rho(\varepsilon) = \sum_j \delta(\varepsilon - E_j) = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \sum_g \text{Im} \mathfrak{G}_{gg}(\varepsilon - i\gamma) \quad (2.42)$$

представляет собой плотность электронных состояний неидеальной решетки.

Для описания искажения зонных состояний, происходящего под влиянием дефекта, естественно ввести функцию локальной электронной плотности

$$\rho(g; \varepsilon) = \sum_{\mu} \rho_{\mu}(g; \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} \mathfrak{G}_{gg}(\varepsilon - i\gamma), \quad (2.43)$$

определяющей энергетическое распределение электронов для  $g$ -го узла. Для данного типа симметрии  $\mu$  функция  $\rho_{\mu}(g; \varepsilon)$  при  $\varepsilon \notin \varepsilon_n(\mathbf{k})$  согласно (40) равна нулю всюду, за исключением точек, где выполняется условие

$$1 - \lambda_{\mu\sigma}(\varepsilon) = 0. \quad (2.44)$$

Это не что иное как расписанное с учетом симметрии уравнение (34) (поскольку  $(I - G_{11}) = \prod_{\mu, \sigma} [1 - \lambda_{\mu\sigma}(\varepsilon)]$  при  $\varepsilon \notin \varepsilon_n(\mathbf{k})$ ). Корни (44) отвечают локальным уровням  $\mu$ -го типа симметрии.

При  $\varepsilon \in \varepsilon_n(\mathbf{k})$  можно функцию  $\rho_\mu(\mathbf{g}; \varepsilon)$  для неповторяющихся представлений записать в виде

$$\rho_\mu(\mathbf{g}; \varepsilon) = K_\mu \frac{\rho_\mu^{(0)}(\varepsilon)}{[1 - \kappa F_\mu(\varepsilon)]^2 - [\kappa \rho_\mu^{(0)}(\varepsilon)]^2}, \quad (2.45)$$

где

$$\rho_\mu^{(0)}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'} \eta_\mu(\mathbf{g}) \operatorname{Im} G_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}(\varepsilon) \eta_\mu(\mathbf{g}') \quad (2.46)$$

— симметризованная электронная плотность решетки,

$$F_\mu(\varepsilon) = \int \frac{\rho_\mu^{(0)}(\varepsilon') d\varepsilon'}{\varepsilon - \varepsilon'}, \quad (2.47)$$

а  $\kappa$  — некоторый элемент (или комбинация элементов) матрицы  $\mathbf{w}$ , характеризующий силу возмущения.

Из полученных результатов следует, что влияние примеси на зонные состояния сводится а) к появлению симметризации, т. е. разбиению электронной плотности по неприводимым совокупностям  $\mu$  из-за различия в свойствах симметрии примесной и идеальной решетки и б) к искажению плотности состояний благодаря рассеянию электронов на примеси. При определенных условиях  $\rho_\mu(\mathbf{g}; \varepsilon)$  для  $\mathbf{g} \in \Gamma$  может иметь максимумы, которых не было для идеального кристалла.

Этим максимумам, если они достаточно остры, можно сопоставить «псевдолокальные» электронные состояния, которые можно интерпретировать как состояния резонансного рассеяния на примеси [450]. Это означает, что в достаточно узком интервале энергий зонной области электронная плотность сконцентрирована в значительной мере на примеси (или ее соседях). Иными словами, эти состояния можно рассматривать как локальные уровни, накладывающиеся на зону и размытые взаимодействием с состояниями непрерывного спектра. Подавляющее время электроны с такой энергией проводят в области примеси, хотя имеется вероятность обнаружения его во всем объеме кристалла. Для валентной зоны это означает, в частности, соответствующую квазилокализацию дырки.

Аналогичные состояния, так называемые псевдолокальные колебания, были исторически ранее получены (см., например, [20]) в динамике решеток с дефектами.

Они рассматриваются подробнее в гл. 3. Концепция псевдолокальных колебаний развита более полно и детали физической ситуации там несколько прозрачней. Следует также отметить, что в электронном спектре локальные уровни возникают гораздо чаще, чем в колебательном, ввиду обилия запрещенных щелей энергии. Поэтому псевдолокальные электронные состояния и оставались до недавнего времени относительно в тени.

Псевдолокальные состояния возникают, если

$$1 - \kappa F_{\mu}(\epsilon_r) = 0, \quad (2.48)$$

а ширина пика в этой точке

$$\Gamma(\epsilon_r) = \rho_{\mu}^0(\epsilon_r) \left[ \frac{\partial F_{\mu}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_r}^{-1} \quad (2.49)$$

существенно меньше ширины зоны.

Если имеются повторяющиеся представления  $\mu$ , то  $\rho_{\mu}(g; \epsilon)$  не имеет столь простой структуры, как (45), но возможность возникновения псевдолокальных уровней, естественно, остается. Мы еще коснемся этого случая.

До сих пор мы изучали случай  $t' = t$ . При  $t' \neq t$  данный метод пельзы применить прямо, так как матрицы  $G_{II}$  и  $\omega$  имеют разный порядок. Эту трудность, однако, можно обойти. При  $t' > t$  из  $t'$  уравнений для коэффициентов  $C_s(0)$  примесного узла любые  $t$  трактуются как аналоги уравнений для соответствующих невозмущенных  $C_s^{(0)}(0)$ . Из остальных  $t' - t$  уравнений выразим  $C_s(0)$  и подставим в те уравнения для  $C_s(g)$ ,  $g \neq 0$ , где они появляются. Матрица возмущения будет теперь нужного порядка (одинакового с  $C_{II}$ ), однако некоторые элементы ее будут содержать энергетические знаменатели вида  $(\epsilon - \bar{\epsilon}_s)^{-1}$ . В обратном случае  $t' < t$  можно формально добавить  $t' - t$  уравнений для  $C_s(0)$ , а в конечных выражениях устремить энергию этих  $t' - t$  состояний к бесконечности.

Аналогичная методика употребляется в теории колебаний решетки с молекулярными примесями [529, 532].

**3. Пример кристалла с s-зоной.** Для иллюстрации теории п. 2 изучим свойства локальных уровней и искажение зонных состояний в случае s-зоны простой кубической решетки, возмущаемой s-уровнем примеси.

В приближении взаимодействия ближайших соседей, выбирая нуль энергии в центре зоны ( $\epsilon_s$ ), имеем закон

дисперсии

$$\varepsilon_s(\mathbf{k}) = 2Q_0(\cos k_x R + \cos k_y R + \cos k_z R), \quad (2.50)$$

где

$$Q_0 = \int a^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{R})] a(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} < 0, \quad (2.51)$$

причем  $R$  означает постоянную решетки, а ширина зоны равна  $\Delta = 12|Q_0|$ .

Функции Грина для данной модели рассчитаны в [597]. Мы воспользуемся безразмерными переменными  $x = \varepsilon/\Delta$  (так что границам зоны отвечает  $x = \pm 1/2$ ), тогда

$$\begin{aligned} \bar{G}(g_1 g_2 g_3; x) &= G(g_1 g_2 g_3; x) \Delta = \\ &= \Delta \sum_{k_x, k_y, k_z} \frac{e^{i(k_x g_1 + k_y g_2 + k_z g_3)R}}{x - \varepsilon(k_x, k_y, k_z)} = \\ &= \begin{cases} - \int_0^{\infty} e^{xt} I_{g_1}\left(\frac{t}{6}\right) I_{g_2}\left(\frac{t}{6}\right) I_{g_3}\left(\frac{t}{6}\right) dt, & x \leq -\frac{1}{2}; \\ (i)^{g_1 + g_2 + g_3 + 1} \int_0^{\infty} e^{-ixt} J_{g_1}\left(\frac{t}{6}\right) J_{g_2}\left(\frac{t}{6}\right) J_{g_3}\left(\frac{t}{6}\right) dt, & |x| \leq \frac{1}{2}; \\ (-1)^{g_1 + g_2 + g_3} \int_0^{\infty} e^{-xt} I_{g_1}\left(\frac{t}{6}\right) I_{g_2}\left(\frac{t}{6}\right) I_{g_3}\left(\frac{t}{6}\right) dt, & x \geq \frac{1}{2}, \end{cases} \end{aligned} \quad (2.52)$$

где  $J_g$  и  $I_g$  — цилиндрические и гиперболические функции Бесселя номера  $g$ .

Пронумеруем атомы в области I в порядке (000), (100), (-100), (010), (0-10), (001), (00-1) и обозначим  $G_0 = \bar{C}(000)$ ,  $G_1 = \bar{C}(100)$ ,  $G_2 = \bar{C}(200)$ ,  $G_3 = \bar{C}(110)$ . Если примесь находится в  $s$ -состоянии, то

$$\omega = \begin{pmatrix} x_s & \alpha & \alpha & \alpha & \alpha & \alpha & \alpha \\ \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 \\ \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}, \quad G = \begin{pmatrix} G_0 & G_1 & G_1 & G_1 & G_1 & G_1 & G_1 \\ G_1 & G_0 & G_2 & G_3 & G_3 & G_3 & G_3 \\ G_1 & G_2 & G_0 & G_3 & G_3 & G_3 & G_3 \\ G_1 & G_3 & G_3 & G_0 & G_2 & G_3 & G_3 \\ G_1 & G_3 & G_3 & G_2 & G_0 & G_3 & G_3 \\ G_1 & G_3 & G_3 & G_3 & G_3 & G_0 & G_2 \\ G_1 & G_3 & G_3 & G_3 & G_3 & G_2 & G_0 \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

Здесь

$$\left. \begin{aligned} x_3 \Delta &= E_s + \int |\varphi(r)|^2 [V(r) - U(r)] d\tau, \\ \alpha \Delta &= Q - Q_0, \quad Q = \int a^*(r-R) [V(r) - U(r)] \varphi(r) d\tau, \\ \beta \Delta &= \int |a(r-R)|^2 [U'(r) - U(r)] d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (2.54)$$

Базис атомных функций для построения состояний возмущенного кристалла в дефектной области I состоит из шести *s*-функций, центрированных на ближайших соседях примеси, и *s*-функции самой примеси. Группа симметрии центра  $O_h$ . Указанный базис разбивается на неприводимые слагаемые  $2A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{1u}$ , а соответствующие нормированные на 1 собственные векторы матрицы  $G_{11}\omega$  должны иметь вид

$$\xi(A_{1g}) = (\xi_0 \eta_0 + 6\xi_1 \eta_1)^{-1/2} \begin{pmatrix} \xi_0 \\ \xi_1 \\ \xi_1 \\ \xi_1 \\ \xi_1 \\ \xi_1 \\ \xi_1 \end{pmatrix}, \quad \xi^1(E_g) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

$$\xi^2(E_g) = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 2 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \xi^1(F_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

$$\eta(A_{1g}) = (\xi_0 \eta_0 + 6\xi_1 \eta_1)^{-1/2} (\eta_0, \eta_1, \eta_1, \eta_1, \eta_1, \eta_1, \eta_1),$$

причем два недостающих вектора  $F_{1u}$  получаются из приведенного поворотами координатных осей на  $90^\circ$ .

Собственные значения матрицы  $G_{11}\omega$ , следовательно, равны

$$\lambda(E_g, x) = \beta [G_0(x) + G_2(x) - 2G_3(x)], \quad (2.56)$$

$$\lambda(F_{1u}, x) = \beta [G_0(x) - G_2(x)], \quad (2.57)$$

причем для «повторяющихся»  $A_{1g}$  орбиталей имеется система двух уравнений относительно  $\xi_0$  и  $\xi_1$ :

$$\begin{cases} [x_s G_0 + 6\alpha G_1 - \lambda] \xi_0 + 6(\alpha G_0 + \beta G_1) \xi_1 = 0, \\ [x_s G_1 + \alpha(G_0 + G_2 + 4G_3)] \xi_0 + \\ + [6\alpha G_1 + \beta(G_0 + G_2 + 4G_3) - \lambda] \xi_1 = 0 \end{cases} \quad (2.58)$$

и эквивалентная система для  $\eta_0$  и  $\eta_1$ . Условие разрешимости ее определяет два собственных значения  $\lambda_{1,2}(A_{1g})$ .

Уравнения для определения положений локальных уровней ( $x_i$ ) следуют отсюда при подстановке  $\lambda=1$  согласно (44). Условия же возникновения локальных уровней получаются при  $x_i = \pm 1/2$ , если исследовать уравнение относительно параметров  $x_s$ ,  $\beta$  и  $\nu = Q/|Q_0| = 1 - 12\alpha$ .

Поскольку состояния  $E_g$ - и  $F_{1u}$ -симметрии строятся только из функций атомов основания  $\bar{a}$  с преобразованием функций ближайших соседей примеси, то соответствующие локальные уровни «чисто индуцированные». Последние возникают благодаря сильному возмущению электронов кристалла-матрицы со стороны примеси, и их наличие можно условно трактовать как искажение границ зоны около дефекта [679]. Расчет приводит к следующим условиям возникновения локальных  $E_g$ - и  $F_{1u}$ -уровней:

$$E_g: \beta > 0,451 \text{ над зоной, } F_{1u}: \beta > 0,397 \text{ над зоной,} \\ \beta < -0,451 \text{ под зоной; } \beta < -0,397 \text{ под зоной.}$$

Величина  $\beta$  имеет смысл поправки первого порядка теории возмущений к энергии ( $\epsilon_0$ ) соседнего с примесью атома. Поскольку само  $\epsilon_0$  выбрано равным нулю,  $\beta$  можно назвать затравочным уровнем ближайшего соседа, а  $x_s$  — соответственно затравочным уровнем примеси. Следовательно, для возникновения локальных уровней величина  $\beta$  не обязательно должна оказаться вне зоны, но все же должна сместиться достаточно близко к ее границе. Под зоной индуцированные уровни возникают, если примесь понижает потенциал до некоторой критической величины в области соседних атомов, а над зоной (дырочные уровни, если речь идет о заполненной зоне) — когда потенциал в этой области повышается.

Зависимость энергии индуцированных локальных уровней  $x_i$ , а также коэффициентов  $|C(100; x_i)|^2$  от  $\beta$  показана на рис. 2.1. Здесь же приведены данные для индуцированного уровня симметрии  $A_{1g}$  при  $\nu=0$ . Эти три уровня обладают слабо различающимися энергиями, причем с ростом возмущения  $\beta$  положение локального уровня все ближе к положению затравочного уровня,  $x_i \rightarrow \beta$ . Величина энергии связи уровней падает в ряду  $A_{1g}$ ,  $F_{1u}$ ,  $E_g$  в согласии с общим порядком уровней

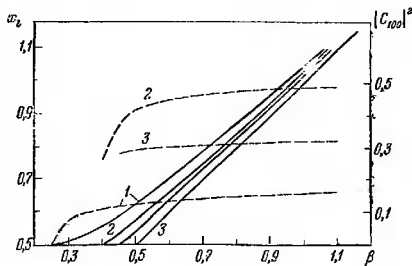


Рис. 2.1. Зависимость энергии  $x_i$  (сплошные кривые) и веса  $|C_{100}|^2$  (штриховые) от  $\beta$  (1 —  $A_{1g}$ ; 2 —  $F_{1u}$ ; 3 —  $E_g$ ).

определенной симметрии в кубическом поле [682]. С ростом возмущения волновые функции этих уровней все в большей степени определяются только ближайшими соседями примеси.

Остановимся еще на свойствах поллосимметричных уровней. В первом порядке теории возмущений уровни  $A_{1g}$  с энергиями  $x_i$  и  $\beta$  не связаны: это чисто примесный уровень и уровень соседей соответственно. Однако если эти уровни близки друг к другу или к границам зоны, положение может существенно усложниться. В случае  $\nu=0$  примесь не испытывает влияния решетки. При  $x_i$  имеется локальный уровень, совпадающий с атомным уровнем примеси независимо от его положения. Второй уровень локализован, если  $|\beta| > 0,258$ , и его волновая

функция состоит в основном из функций соседей примеси, плюс добавка функций следующих атомов.

При  $v \neq 0$  могут существовать два локальных уровня одновременно по одну или разные стороны зоны, только один уровень или ни одного локального уровня. С ростом  $v$  условия возникновения одного уровня смягчаются; в частности, возможно возникновение локального уровня в тех случаях, когда затравочный уровень  $x_*$  лежит в зоне, либо  $\beta$  еще не достигает критического значения. При достаточно большом  $v$  имеется по крайней мере один локальный уровень при любых  $x_*$  и  $\beta$ . С другой стороны, условия одновременного существования двух уровней по одну сторону зоны становятся более жесткими. Такая возможность остается лишь в том случае, когда либо расстояние между уровнями, имеющимися в первом порядке, велико, либо оба они лежат достаточно далеко от зоны. «Смешивание» двух уровней может вернуть один из них в зону. Если локальные уровни расположены по разные стороны от зоны, один из них имеет обычно в общем примесный, а другой — индуцированный характер.

При отсутствии индуцированных уровней орбиты, отечающие уровням над зоной, являются разрыхляющими ( $C(g) \sim (-1)^g$ ), а уровням под зоной — связывающими (все  $C(g) > 0$ ). В противном случае связывающими являются по-прежнему орбиты уровней под зоной, а разрыхляющими — орбиты уровней, лежащих выше индуцированного (при  $\beta > 0$ ). Орбиты уровней, лежащих между верхней границей зоны и индуцированным уровнем, обладают смешанными свойствами.

Обратимся теперь к исследованию модификации зонных состояний примесью. С этой целью вычислим функции локальной энергетической плотности заряда  $\rho_{\mu}(g; \epsilon)$ , определяемые равенством (43).

Рассмотрим сначала искажения плотности состояний на ближайших соседях. Вычисления в соответствии с (40) дают

$$\begin{aligned} \rho_{F_{1u}}(100; x) &= \\ &= \frac{1}{2\pi} [\operatorname{Im} G_0(x) - \operatorname{Im} G_2(x)] \{1 - \beta [\operatorname{Re} G_0(x) - \operatorname{Re} G_2(x)]\}^2 + \\ &\quad + \{\beta [\operatorname{Im} G_0(x) - \operatorname{Im} G_2(x)]\}^2, \quad (2.59) \end{aligned}$$

$$\rho_{E_g}(100; x) = \frac{1}{3\pi} [\text{Im } G_0(x) + \text{Im } G_2(x) - 2 \text{Im } G_3(x)] \times \\ \times \{ (1 - \beta [\text{Re } G_0(x) + \text{Re } G_2(x) - 2 \text{Re } G_3(x)])^2 + \\ + \{ \beta [\text{Im } G_0(x) + \text{Im } G_2(x) - 2 \text{Im } G_3(x)] \}^{-1}, \quad (2.60)$$

$$\rho_{A_{1g}}(100; x) = \\ = \frac{6}{\pi} \text{Im } G_0(x) \{ (24\beta - (24\beta x - 1) \text{Re } G_0(x))^2 + \\ + \{ (24\beta x - 1) \text{Im } G_0(x) \}^{-1}. \quad (2.61)$$

Здесь в первых двух выражениях выполнено суммирование по компонентам вырожденного представления, а третье записано при  $\nu=0$ .

Для этих состояний псевдолокальные уровни могут возникать лишь в области  $x$ , где симметризованная плотность идеального кристалла  $\rho_{\mu}^{(0)}(x)$  мала, что в нашей модели отвечает областям около границы зон. Положение псевдолокальных

уровней определяется приближенно обращением в нуль первых членов в знаменателях (59) — (61). Эти условия можно представить в виде  $1/\beta = f_{\mu}(x)$ . Функции  $f_{\mu}(x)$  показаны на рис. 2.2. Пересечение этих кривых с прямой  $1/\beta$  вблизи границ зоны определяет положение псевдолокальных уровней. Оказывается, что  $A_{1g}$ -резонанс возникает только с появлением локального уровня, а псевдолокальные уровни  $E_g$ - и  $F_{1u}$ -типов возникают при  $\beta$ , меньших по абсолютной величине тех значений,

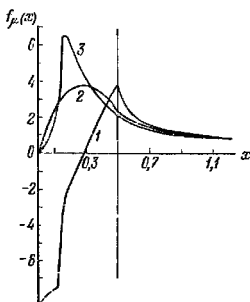


Рис. 2.2. Графики функций  $f_{\mu}(x)$  ( $1 - A_{1g}$ ;  $2 - F_{1u}$ ;  $3 - E_g$ ).

которые необходимы для появления соответствующих локальных уровней. При этом псевдолокальный уровень  $A_{1g}$  имеется только в узкой области значений  $\beta$ , форма пика асимметрична и ширина его растет по

закону  $|x_r \pm 1/2|^{3/2}$ , где  $x_r$  — положение максимума. Для состояний  $E_g$ - и  $F_{1u}$ -типов соответствующая область  $\beta$  гораздо шире, форма пика близка к лоренцевой, а ширина меняется по закону  $|x_r \pm 1/2|^{3/2}$ , причем  $E_g$ -резонанс вдвое шире, чем для  $F_{1u}$ -состояния.

Рассмотрение искажения состояний  $A_{1g}$  в случае  $\nu \neq 0$  показывает, что возможно возникновение псевдолокальных уровней как в  $\rho(000; x)$ , так и в  $\rho(100; x)$ . При несмещенном уровне соседа ( $\beta=0$ ) необходимым условием появления резонанса в  $\rho(000; x)$  является паряду с попаданием затравочного уровня примеси  $x_s$  в зону малость  $\nu$ , т. е. достаточно слабая связь уровня примесного

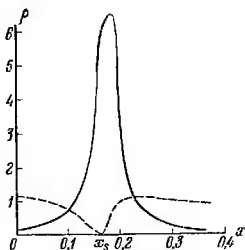


Рис. 23. Структура резонанса в функции  $\rho(000)$  (сплошная кривая) и антирезонанса в функции  $\rho(100)$  (штриховая) при  $x_s=1/6$ ;  $\nu=0,4$ ;  $\beta=0$ .

атома с решеткой. В этих условиях  $\rho(100; x)$  зависит от  $x$  слабо всюду, за исключением окрестности  $x_s$ . В точке  $x=x_s$   $\rho(100; x)=0$  и здесь, следовательно, появляется «антирезонанс». На рис. 2.3 показаны в качестве примера функции  $\rho(000; x)$  и  $\rho(100; x)$  при  $x_s=1/6$  и  $\nu=0,4$ .

Влияние относительно малых  $\beta \neq 0$  сводится к легкому смещению пика, причем он становится более острым или размазанным при смещении к границе зоны и от нее соответственно. Если же  $\beta$  достаточно велико, в  $\rho(000; x)$  появляется дополнительный максимум, отражающий появление индуцированного псевдолокального уровня. Последний хорошо выражен в функции  $\rho(100; x)$ . При возрастании связи примеси с соседями, интенсивность главного пика в  $\rho(000; x)$  падает, а побочного растет, так что при больших  $\nu$  здесь имеются два широких максимума одного порядка интенсивности. Возможно, вообще говоря, одновременное наличие локальных и псевдолокальных уровней.

Аналогично можно рассмотреть и влияние  $p$ - и  $d$ -состояний примеси на  $s$ -зону. В первом случае набор мо-

лекулярных орбиталей имеет симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $2F_{1u}$ . Для  $E_g$ -состояний остаются в силе уже полученные результаты, а состояния  $A_{1g}$  и  $F_{1u}$  в грубых чертах имеют взаимно обращенные свойства по отношению к имеющимся при  $s$ -уровне примеси. При этом, конечно, следует учитывать переопределение параметров.

Интересно, что в случае  $d$ -состояния примеси компонент его расщепления  $F_{2g}$  в кубическом поле (второй компонент имеет симметрию  $E_g$ ) относится к типу симметрии, отсутствующему среди орбиталей, построенных из функций ближайших соседей. Этот уровень испытывает лишь смещение на величину  $Q_{00}^{ss}$  (см. (30)) и остается локальным независимо от его положения относительно зон. Даже попав в зону, он не распространяется из-за отсутствия состояний одинаковой с ним симметрии и остается чисто примесным.

### § 3. Энергия примесного иона в статической решетке

1. **Общее выражение энергии примесного иона.** Получим выражение для энергии примеси без избыточного заряда (расположенной в нулевом узле кристалла) в схеме Хартри—Фока, используя аппроксимацию (17) для волновой функции. Как уже отмечалось, это необходимо как в целях построения приближенной теории примесных уровней, так и для определения действующих потенциалов в духе общей теории предыдущего параграфа. Подчеркнем также, что согласно результатам § 2 энергия хорошо локализованных примесных уровней определяется просто энергией примеси в поле кристалла.

Ввиду наличия тепловых колебаний, а также для учета искажения решетки примесью положим, что ядра ионов не закреплены в узлах решетки, написав

$$R_g = R_g^0 + q_g, \quad (2.62)$$

где  $q_g$  — смещение ядра номера  $g$  из равновесного положения  $R_g^0$  в решетке без примеси. Уравнение (4) можно представить в виде

$$[H_0 + (H_q - H_0)] \Psi = W(R^0, q) \Psi, \quad (2.63)$$

причем  $H_0$  отвечает конфигурации  $(R_g^0)$ . Если  $H_q = H_0$ , то

$$H_0 \Psi(x) = W(R^0) \Psi(x), \quad (2.64)$$

откуда после умножения на  $\Psi^*$ , интегрирования по координатам и суммирования по спинам электронов получаем электронную энергию системы для фиксированного расположения ядер. Энергию примесного иона при конфигурации ядер ( $R_g^0$ ) получим, используя для  $\psi(x)$  (17) и оставляя в полученном выражении для  $W(R^0)$  только слагаемые, содержащие индекс примесного иона. Одноэлектронные функции, принадлежащие к различным узлам, считаем при этом ортогональными.

Тогда энергию примесного иона в статической решетке, расчет которой является необходимым этапом при построении адиабатического потенциала, можно представить в виде

$$W(R^0) = W_0 + W_1, \quad (2.65)$$

где  $W_0$  — «внутренняя» энергия примеси, имеющая вид, аналогичный энергии свободного иона в приближении Хартри — Фока:

$$\begin{aligned} W_0 = & - \sum_{i=1}^{n_0} \int \psi_i^* \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \psi_i d\tau - Z_0 e \int \frac{\rho(r, r)}{r} d\tau ; \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^1(r, r) \rho^1(r', r') - \rho^2(r, r) \rho^2(r', r')}{|r - r'|} d\tau d\tau' - \\ & - \frac{1}{2} \int \int \frac{|\rho^1(r, r')|^2 + |\rho^2(r, r')|^2}{|r - r'|} d\tau d\tau' + \\ & + \int \int \frac{\rho^1(r, r) \rho^2(r', r')}{|r - r'|} d\tau d\tau', \quad (2.66) \end{aligned}$$

величина  $W_1$  — энергия взаимодействия примеси с остальной решеткой:

$$\begin{aligned} W_1 = & \int U(r) \rho(r, r) d\tau - \\ & - \sum_g' \int \int \frac{\rho^1(r', r) \rho_g^1(r, r') - \rho^2(r', r) \rho_g^2(r, r')}{|r - r'|} d\tau d\tau' + \\ & + Z_0 e \int \frac{\rho_g(r', r')}{r'} d\tau' - \frac{Z_0 Z_g e^2}{R_g^0}, \quad (2.67) \end{aligned}$$

причем

$$U(r) = \sum_g' \left[ - \frac{Z_g e}{|r - R_g^0|} + \int \frac{\rho_g(r', r')}{|r - r'|} d\tau' \right] \quad (2.68)$$

является потенциалом электростатического поля кристалла, в котором находится примесь.

Величины

$$\rho^{1,2}(r, r') = e \sum_{l=1}^{n_{D+}, n_{D-}} \psi_l^*(r') \psi_l(r) \quad (2.69)$$

— смешанные плотности роев электронов примеси с положительными и отрицательными спинами, а

$$\rho_g^{1,2}(r, r') = e \sum_{l=1}^{n_{g+}, n_{g-}} \psi_l^*(r' - R_g^0) \psi_l(r - R_g^0) \quad (2.70)$$

— аналогичные величины для электронных состояний, связанных с узлом  $R_g^0$ ;  $\rho_g = \rho_g^1 + \rho_g^2$ .

Значения  $W_0$ , очевидно, должны быть другими по сравнению со свободным ионом, так как в кристалле волновые функции иона изменяются. Поскольку хартри-фоковские функции являются минимизирующей совокупностью для свободного иона, следует ожидать, что  $W_0 > W_{0 \text{ своб}}$ .

Первый член в  $W_1$  описывает электростатическое взаимодействие электронов примеси с другими ионами, второй — их обменное взаимодействие с электронами ионов основания, последние два члена — энергию взаимодействия ядра примеси с остальной решеткой.

На основании (65) приходим к уравнениям Хартри — Фока для одноэлектронных функций примеси в кристалле (со спином «плюс»)

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Z_0 e^2}{r} + \right. \\ & \quad \left. + e \int \frac{\rho^1(r', r') + \rho^2(r', r')}{|r - r'|} d\tau' + eU(r) \right] \psi_i(r) - \\ & - e \int \frac{\rho^1(r, r')}{|r - r'|} \psi_i(r') d\tau' - e \sum_g' \int \frac{\psi_s(r') \rho_g^1(r, r')}{|r - r'|} d\tau' = \\ & = \epsilon_i \psi_i(r) + \sum_{g,j}' \epsilon_{i,gj} \psi_j(r - R_g) \quad (i = 1, \dots, n_{g+}). \quad (2.71) \end{aligned}$$

Аналогичные уравнения могут быть получены и для функций ионов основания, если рассматривать их вместо

примеси в качестве «центрального иона». Эти уравнения дополняют (71) до системы уравнений для всех электронов кристалла.

Наличие четвертого и шестого членов в левой части (71) учитывает действие остальных ионов кристалла на рассматриваемый. При этом в правой части (71) необходимо писать недиагональные члены с  $\varepsilon_{i,j}$ , как объяснялось в § 1, поскольку не предприняты специальные меры, обеспечивающие ортогональность функций примесного узла к функциям соседних узлов.

Необходимой симметрии относительно точечной группы примесного центра можно удовлетворить, полагая для функций примеси вид

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{f_{nl}(r)}{r} K_l^{\Gamma}(\theta, \varphi), \quad (2.72)$$

где  $K_l^{\Gamma}(\theta, \varphi)$  — решеточные гармоники [103—108], преобразующиеся по неприводимым представлениям  $\Gamma$  соответствующей точечной группы,  $f_{nl}(r)$  — радиальные коэффициенты.

При состоянии иона, определяемом несколькими (оптическими) электронами, функция  $\Psi_v$ , преобразующаяся в итоге аналогично данной  $K_l^{\Gamma}(\theta, \varphi)$ , является комбинацией произведений пространственных и спиновых функций этих электронов.

Потенциал кристалла в (71), действующий на центральный ион, преобразуется по тождественному представлению и может быть разложен по решеточным гармоникам соответствующего типа.

При точном решении системы уравнений типа (71) для определения всех  $f_l(r)$ , относящихся к ионам примеси и основания, пришлось бы поступать примерно следующим образом. Задавшись хартри-фоковскими функциями свободных ионов, находим первое приближение для функций определенного сорта ионов в кристалле. С такими уточненными функциями вычисляются далее функции ионов другого сорта и т. д. При этом уже в пределах функций одного узла получается бесконечная система относительно  $f_l$  (см. подробнее [309]). Вся процедура усложняется интегро-дифференциальным характером уравнений. Поэтому необходимо искать возможности упрощения уравнений типа (71) таким образом,

чтобы было относительно просто учесть главное во влиянии поля кристалла на волновые функции ионов.

**2. Выражение энергии в терминах приближенных волновых функций.** Наиболее сильными в ионном кристалле являются кулоновские взаимодействия точечных ионных зарядов. Перекрывание электронных облаков относительно мало. Поэтому резонно надеяться, что основное влияние поля кристалла на волновые функции данного иона будет учтено, если считать его находящимся в поле точечной ионной решетки. Это значит, что в (71) вместо  $U(r)$  берется

$$U_{\text{точ}}(r) = \sum_g' \frac{e_g}{|r - R_g^0|}, \quad (2.73)$$

где  $e_g = -e(Z_g - n_g)$ ,  $e < 0$ ,  $e_g$  — валентность иона  $g$ . Одновременно с этим логично опустить в (71) обменный член и диагональные множители  $\epsilon_{i,g}$ . Уравнение для одноэлектронных функций примеси в поле точечной решетки будет иметь вид

$$F_0 \psi_i(r) + e U_{\text{точ}} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (2.74)$$

где  $F_0$  — хартри-фоковский гамильтониан свободного иона. Решения (74) будем пока считать известными. С аналогичным приближением в теории центров окраски можно познакомиться по [11].

В качестве приближения к решениям уравнения (71) возьмем ортогонализированные комбинации  $\varphi_i(r)$  одноэлектронных функций  $\psi_i(r)$ , удовлетворяющих уравнениям типа (71) для всех ионов. Такая ортогонализация необходима, так как решения (71) должны обладать подобным свойством, а решения (74) для различных узлов (с добавлением к (74) аналогичных уравнений для ионов основания) неортогональны. Напомним, что формулы п. 1 выведены в предположении об ортогональности одноэлектронных функций.

Для приближенного расчета свойств коллектива электронов кристалла с примесью, например, полной электронной плотности, электронной энергии и т. д. знания системы функций  $\varphi_i(r)$  уже достаточно. Однако практически нам не избежать рассмотрения одноэлектронных свойств системы, в первую очередь в связи с необходимостью задания электронной конфигурации

кристалла путем заполнения исходных одноэлектронных состояний. А это требует возможной близости исходных приближенных функций к решениям (71) без недиагональных множителей в правой части. Например, при желании рассмотреть оптическое возбуждение примеси как изменение в заселенности одноэлектронных состояний, нужно иметь волновые функции, отвечающие определенным потенциалам ионизации. Это значит, что при наличии близких по энергиям одноэлектронных функций следует взять их линейную комбинацию, обеспечивающую малость (исчезновение) соответствующих недиагональных членов в (71), отвечающих взаимодействию примеси с другими ионами. Коэффициенты этой комбинации могут быть также определены вариационным методом. Сказанное означает, что имеются достаточно близкие исходные уровни (сопоставляемые диагональным элементам  $\epsilon_i$  в уравнениях типа (71)) одинаковой симметрии, смешиваемые уже самим полносимметричным полем системы. Если такова ситуация для некоторых  $\epsilon_i$  примеси и  $\epsilon_j$  соседнего иона, то можно также говорить о доле ковалентной связи между этими ионами, или о наличии состояний с «переносом заряда» (см. также [342]). При отсутствии подобных осложнений можно исходные  $\varphi_i(\mathbf{r})$  рассматривать как подходящие одноэлектронные функции примесных локальных состояний, считать  $\epsilon_i$  их энергией и т. д., игнорируя малые недиагональные члены  $\epsilon_{i,j}$ .

Очевидно также, что в базис функций  $\varphi_i$  возможен расчет самой зонной структуры, но тогда недиагональные множители типа  $\epsilon_{ij}$  имеют решающее значение. Именно к диагонализации этой матрицы основная задача и сводится.

Ортогональные комбинации функций  $\varphi_i$ , относящихся к различным узлам, можно построить аналогично теории Левдина [219, 220]:

$$\varphi_i(x) = \sum_j \psi_j(x) [1 - S]_{ji}^{-1/2}. \quad (2.75)$$

Относительно процедуры ортогонализации см. также [338, 683]. Элементы матрицы перекрывания  $\hat{S}$  определяются как

$$S_{ij} = \int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij}; \quad (2.76)$$

$S_{ij} \neq 0$ , если  $\psi_i$  и  $\psi_j$  относятся к электронам разных ионов, но с одинаково направленными спинами.

Функции  $\varphi_i(x)$  будут служить нулевым приближением, в остальном конечную распространенность электронных облаков ионов — их источникность учтем по теории возмущений. В первом порядке для  $W_1$  получается прежняя формула (67), где, однако, используются ортогональные функции  $\varphi_i$ . Далее удобно в этом выражении вернуться к неортогональным функциям  $\psi_i$  (74), тогда в (67) в терминах  $\psi_i$  добавляется новый член, обозначаемый  $W_S$  и называемый  $S$ -энергией. Этот член пропорционален интегралам перекрывания и содержит часть электростатической и обменной энергий взаимодействия примеси с окружением, определенных в терминах ортогональных функций.  $S$ -энергия учитывает энергетические эффекты, проистекающие от перестройки электронной плотности, возникающей благодаря наложению плотностей отдельных ионов. В конечном счете  $W_S$  сводится к действию принципа Паули, описывая возрастающие силы отталкивания при сближении ионов.

Для  $S$ -энергии взаимодействия примеси с окружением получается формула [155]

$$W_S = - \sum_i^{n_0} \sum_g' \sum_j^{n_g} \left\{ S_{ij} \left[ \sum_t' (jt | \tilde{b} | it) - (jj | b | ii) \right] - \right. \\ \left. - S_{ij} S_{ji} \sum_t' (jt | \tilde{b} | jt) + \frac{1}{2} S_{ij} S_{ji} (ij | b | ij) \right\} - \\ - \sum_g' \sum_i^{n_g} \sum_j^{n_0} \{ \text{то же самое} \}. \quad (2.77)$$

Здесь штрих у суммы по  $t$  означает, что  $t$  и  $i$  относятся к различным ионам,  $b = e^2 |r - r'|^{-1}$ ,  $\tilde{b} = b - e^2 |r - R_g^0|^{-1}$ , фигурные скобки в обоих членах (77) одинаковы, обозначения матричных элементов обычны. При выводе (77) используется разложение

$$\varphi_i = \psi_i - \frac{1}{2} \sum_j \psi_j S_{ji} + \frac{3}{8} \sum_{k,l} \psi_k S_{kl} S_{li} + \dots, \quad (2.78)$$

причем наряду с  $S$  малыми величинами первого порядка считаются интегралы от произведения функций различных ионов и медленно меняющейся функции. В  $W_S$

члены  $\sim S^3$  и выше опущены. При упрощении выражения для  $S$ -энергии было учтено, что функции любого из ионов удовлетворяют уравнениям типа (74):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{Z_E e^2}{r} \right] \psi_i(x) + e^2 \sum_t^{n_g} \left\{ \int \frac{|\psi_t(x')|^2}{|r-r'|} dx' \psi_i(x) - \int \frac{\psi_t^*(x') \psi_t(x')}{|r-r'|} dx' \psi_i(x) \right\} + eU_{\text{тон}} \psi_i(x) = \epsilon_i \psi_i(x) \quad (g = 0, \dots, N-1). \quad (2.79)$$

Формула (77) наряду с парными центральными взаимодействиями содержит и непарные взаимодействия, зависящие больше чем от двух ионов (если индексы  $t$  и  $j$  принадлежат к разным ионам). Подобные взаимодействия обуславливают отклонения от соотношений Коши для упругих постоянных в кубических кристаллах [219] и являются существенными для определения стабильности различных изоструктур кристаллов [684, 685]. Относительная роль их для примесных центров пока не ясна.

Сравнение формулы (77) с результатом Лёвдина [219] показывает, что (77) содержит меньше членов. Это объясняется тем, что исходные функции (74) ближе к точным волновым функциям электронов в кристалле (Лёвдин использовал функции свободных ионов). Плотность «заряда перекрывания» между ионами при этом уменьшается.

Рассчитаем еще поправку второго порядка теории возмущений к энергии, связанную с деформирующим влиянием неточечных взаимодействий на волновые функции ионов. Отвечающий неточности ионов оператор возмущения, от которого рассчитываем поправку второго порядка к энергии взаимодействия примеси с остальным кристаллом, имеет вид (ср. (71), (74) и (79))

$$H_{\text{нет}} = e^2 \sum_g \sum_{i,k} \left[ \left( \frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{R_g^0} \right) - \left( \frac{1}{|r_i - R_g^0|} - \frac{1}{R_g^0} \right) - \left( \frac{1}{r_k} - \frac{1}{R_g^0} \right) \right]. \quad (2.80)$$

Здесь  $i$  обозначает электрон примеси ( $g=0$ ), а  $k$  — электрон иона номера  $g$ . Второй член в круглых скобках

отвечает взаимодействию электрона примеси с электроном соседнего иона, причем последний считается сконцентрированным в узле решетки. Такие члены учитываются в уравнении для волновой функции примеси. Аналогично члены типа третьего в (80) учитываются в уравнениях для волновых функций соседей примеси. Искомую поправку имеем в виде

$$W_2 = \sum_{g,l}' \frac{|\int \Psi^* H_{\text{нет}} \Psi_l d\tau|^2}{W - W_l}, \quad (2.81)$$

где  $\Psi$  — хартри-фоковский определитель для рассматриваемого (основного) электронного состояния системы, а  $\Psi_l$  — для более высоких состояний, причем здесь следует считать «возбужденными» только состояния ионов  $g=0$  или  $g' \neq 0$ ,  $W$  и  $W_l$  — соответствующие собственные значения (4).

Точный расчет (81) весьма затруднителен. Следуя обычной методике [686] \*, можно (81) разложить в ряд по степеням  $r$ , считая  $r < R$ . В данном случае отсутствия избыточного заряда у примеси первый отличный от нуля член разложения отвечает диполь-дипольным взаимодействиям. Пренебрегая эффектами от перекрывания волновых функций, а также более высокими членами разложения, получаем отсюда так называемую энергию Ван-дер-Ваальса примеси:

$$W_2 \approx W_B = - \sum_g' \frac{C_{0g}^B}{(R_g^0)^6}. \quad (2.82)$$

Конкретная формула для  $C_{0g}^B$  зависит от используемого метода.

Подчеркнем отсутствие в теории всех взаимодействий типа монополь — мультиполь. Это — следствие использования волновых функций ионов в поле точечной решетки, где эти взаимодействия уже учтены.

«Поляризационные» члены типа (82) с учетом перекрывания волновых функций различных ионов могут играть большую роль, если к состояниям примеси подмешиваются состояния (возбужденные) окружающих

\*) В последнее время было разработано много новых и более точных путей расчета ван-дерваальсовского взаимодействия (см., например, [687—689]).

ионов. Как уже отмечалось, тогда желательнее учесть это уже с самого начала (см. по этому поводу [158, 342]).

В итоге энергия взаимодействия примеси\* с остальной решеткой может быть записана в виде

$$W_1 = W_M + W_{э.п} + W_{обм} + W_s + W_B. \quad (2.83)$$

Здесь мы выделили маделунговскую энергию взаимодействия ( $W_M$ ) примеси с остальной решеткой и электростатическую поправку  $W_{э.п}$  на неточность ионов. Первые три слагаемые в (83) имеют вид

$$W_M = \sum_g' \frac{e_0 e_g}{R_g^0}, \quad (2.84)$$

$$W_{э.п} = \sum_g' \iint \frac{\rho(r, r) \rho_g(r', r')}{|r - r'|} d\tau d\tau' - Z_0 e \int \frac{\rho_g(r', r')}{r'} d\tau' - \\ - Z_g e \int \frac{\rho(r, r)}{|r_g - R_g^0|} d\tau - \frac{e^2}{R_g^0} (n_0 n_g - Z_0 n_g - Z_g n_0), \quad (2.85)$$

$$W_{обм} = - \sum_g' \iint \frac{\rho^1(r', r) \rho_g^1(r, r') + \rho^2(r', r) \rho_g^2(r, r')}{|r - r'|} d\tau d\tau', \quad (2.86)$$

а  $W_s$  и  $W_B$  даны соответственно формулами (77) и (83). Из (83) следует, что введенная Вильямсом [144] «энергия обменного отталкивания» в полуэмпирической теории должна соответствовать сумме  $W_{обм} + W_s$ .

Аналогичную теорию можно развить и для случая, когда примесь-дефект обладает избыточным зарядом [158, 330], скомпенсированным, возможно, неподалеку расположенной вакансией иона того же знака. Искажающее влияние избыточных зарядов на волновые функции ионов приводит по теории возмущений к тому, что во втором порядке добавочно появляются мультипольного типа члены, описывающие взаимодействие избыточных зарядов с индуцированными мультиполями. В первом порядке добавочно фигурируют взаимодействия избыточных зарядов с неискаженными ими распределениями зарядов.

\* В дальнейшем нам понадобится эта величина. Для нахождения одноэлектронного уровня  $\epsilon_i$  следует выделить члены, содержащие соответствующую одноэлектронную функцию.

#### § 4. Приближенные волновые функции ионов в кристалле

Нам осталось обсудить пути решения уравнений

$$[F_0 + eU_{\text{точ}}(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (2.74)$$

для определения исходных волновых функций ионов в поле точечной решетки

$$U_{\text{точ}}(r) = \sum_g' \frac{e_g}{|r - R_{g1}^0|} = \pm \frac{\alpha_M e}{a} + \eta(r), \quad (2.87)$$

где  $\alpha_M$  — постоянная Маделунга,  $a$  — расстояние между ближайшими соседями,  $\eta(r)$  — малая поправка. В (87) знак плюс соответствует рассмотрению иона в катионном, а минус — анионном узле решетки. По сравнению со свободными ионами электроны катионов оказываются в более мелкой, а анионов — более глубокой потенциальной яме.

Как мы уже отмечали, точный путь решения (74) заключается в разложении  $\psi_i$  и  $U_{\text{точ}}$  по кубическим гармоникам (при симметрии центра  $O_h$ ) и последовательном решении бесконечной системы для радиальных коэффициентов  $f_l(r)$ . Практически проблема сводится, естественно, к вычислению небольшого числа (двух) первых членов по  $l$ . Самы уравнения могут при этом решаться прямым численным интегрированием или вариационным методом. Такой достаточно трудоемкий подход был реализован в первую очередь для  $F$ -центра [240, 241] и некоторых других центров окраски и свечения [335, 433 — 435]\*).

В табл. 2.1 мы приводим кубические гармоники  $K_l(0, \varphi, \Gamma_i)$  как комбинации сферических функций [681] до  $l=4$ , преобразующиеся по неприводимым представлениям группы  $O$ .

Под знаками неприводимых представлений указано распределение одноэлектронных состояний свободного иона с определенным  $l$  по неприводимым представлениям

\*) Где гамильтониан «остова» центра  $F_0$  достаточно простой.

Кубические			
$\Gamma$	$A_1$	$A_2$	$E$
$l$	$s$	$f$	$d$
0	$Y_{00}$		
1			
2			$\sqrt{2}Y_{22}$ $Y_{20}$
3		$\sqrt{2}Y_{3-2}$	
4	$\sqrt{\frac{2}{3}}[Y_{40} - Y_{44}]$		$\sqrt{2}Y_{4c}$ $\frac{1}{\sqrt{12}}[\sqrt{5}Y_{40} - \sqrt{14}Y_{44}]$

группы  $O$ . При этом

$$\begin{cases} Y_{lm}(0, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{lm}(\cos \theta) \cos m\varphi, \\ Y_{l,-m}(0, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{lm}(\cos \theta) \sin m\varphi, \end{cases} \quad (2.88)$$

$$P_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sin^m \theta \frac{d^m}{d \cos^m \theta} P_l(\cos \theta), \quad (2.89)$$

где  $P_l(\cos \theta)$  — полином Лежандра. Кубические гармо-

Таблица 2.1

гармоники	
$F_1$	$F_2$
$p, f$	$d, f$
$Y_{10}$ $\sqrt{2}Y_{11}$ $\sqrt{2}Y_{1-1}$	
	$\sqrt{2}Y_{2-2}$ $\sqrt{2}Y_{21}$ $\sqrt{2}Y_{2-1}$
$Y_{30}$ $\sqrt{2} \left[ \sqrt{\frac{5}{8}} Y_{33} - \sqrt{\frac{3}{8}} Y_{31} \right]$ $\sqrt{2} \left[ \sqrt{\frac{5}{8}} Y_{3-3} + \sqrt{\frac{3}{8}} Y_{3-1} \right]$	$\sqrt{2}Y_{32}$ $\sqrt{2} \left[ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_{33} - \sqrt{\frac{5}{8}} Y_{31} \right]$ $\sqrt{2} \left[ \sqrt{\frac{3}{8}} Y_{3-3} - \sqrt{\frac{5}{8}} Y_{3-1} \right]$
$Y_{40}$ $\sqrt{2} \left[ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_{41} - \sqrt{\frac{1}{8}} Y_{43} \right]$ $\sqrt{2} \left[ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_{4-1} - \sqrt{\frac{7}{8}} Y_{4-3} \right]$	$\sqrt{2}Y_{4-2}$ $\sqrt{2} \left[ \sqrt{\frac{1}{8}} Y_{41} - \sqrt{\frac{7}{8}} Y_{43} \right]$ $\sqrt{2} \left[ \sqrt{\frac{1}{8}} Y_{4-1} - \sqrt{\frac{7}{8}} Y_{4-3} \right]$

ники нормированы на единицу, т. е.

$$\int [K_l(\theta, \varphi; \Gamma, \mu)]^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1, \quad (2.90)$$

где  $\mu$  указывает строки представления  $\Gamma$ . Учет инверсионной симметрии для  $O_h$  прост, четность уровня определяется четностью  $l$ . При наличии нескольких оптических электронов примеси четность уровня определяется четностью суммы  $\sum_l l_\mu$ , а волновая функция состояния, преоб-

разующаяся по данному  $\Gamma$ , реализуется благодаря комбинации кристаллов.

бинации одноэлектронных пространственных и спинных функций. Эти вопросы относятся к традиционной теории кристаллического поля и подробно рассмотрены в книгах [2, 4].

Из табл. 2.1 следует, что к  $s$ -состоянию в кристалле (кубическом) примешиваются в первую очередь  $g$ -состояния, к  $p$ -состоянию —  $f$ -состояния и т. д. Расчет первых двух слагаемых  $f_l$  для  $F$ -центров показал, что примесь более высоких гармоник по  $l$  в  $A_{1g}$ - и  $F_{1u}$ -состояниях (вдобавок к  $l=0$  и  $l=1$  соответственно) довольно значительна [240, 241]. Однако согласие с экспериментальными данными получается гораздо лучшим (например, для оптического поглощения), если вкладом более высоких гармоник, кроме первой, пренебречь. Объяснение такому, на первый взгляд парадоксальному, положению было дано расчетами, где учитывается и вклад неточечности окружающих ионов в потенциал [433]. Оказалось, что при этом первый член в разложении по  $l$  изменяется мало, а более высокие гармоники существенно «гасятся» неточечной частью потенциала по сравнению с (87). Поэтому в схеме развиваемой приближенной теории в разложении (72) для решений (74) разумно ограничиться так называемым нулевым приближением по симметрии, оставляя только члены с нижайшим индексом  $l$ , отвечающим состоянию электрона в свободной примеси. При не слишком больших  $r$  это неплохое приближение. Вклад более высоких гармоник начинает заметнее сказываться при  $r \sim a$ , но тогда последовательно наряду с  $U_{\text{точ}}$  включить и неточечную часть потенциала (для центров «промежуточных радиусов»).

Вместо указанной процедуры прямого решения (74) Петрашень с сотрудниками [298, 299] был предложен простой метод приближенного построения решений подобных уравнений в нулевом приближении по симметрии. Задача сводится теперь к нахождению одной радиальной функции  $f_{nl}(r)$ . Сущность этого метода заключается в том, что при  $r < r_1$  функция  $f_{nl}$  полагается пропорциональной функции свободного иона  $f_{nl}^0$ , на интервале  $r_1 \leq r \leq r_2$  интерполируется, а при  $r > r_2$  полагается пропорциональной правильной асимптотической функции. Пять неизвестных постоянных определяются из условий гладкости функции в точках  $r_1$  и  $r_2$  и нормиров-

ки. Специальный расчет показал [240], что получаемые таким образом функции весьма близки к точным решениям (74).

Деформирующее влияние поля точечной решетки достаточно учитывать только для нескольких внешних оболочек ионов. Для внутренних оболочек, где маделунговская энергия электрона

$$\epsilon_M = e \int U_{\text{точ}} |\psi_{nl}|^2 d\tau \approx \pm \frac{\alpha_M e^2}{a} \quad (2.91)$$

гораздо меньше собственного значения для свободного иона, т. е.  $|e_{nl}^0| \gg |\epsilon_M|$ , можно использовать функции свободного иона. Если в качестве функций свободного иона используются полуэмпирические функции [690], то различие в функциях компонентов мультиплетта перепосится и на функции ионов в кристалле.

Подобным методом были вычислены волновые функции ионов ряда кристаллов и примесей в них. Результаты могут быть найдены в соответствующих работах: LiCl [301], NaCl [301], KCl [300], NaF [299], LiF [298], KF [299], CaF<sub>2</sub> [302], KCl—Ti [309, 442], KCl—Sn [306], NaCl—Ag [335], KCl—Li [305], KCl—Ga [159, 307], KCl—Ge [158].

Сравнение приближенных волновых функций в кристалле с функциями свободных ионов показывает, что анионы в кристалле несколько сжимаются, а катионы — расплываются. Относительная величина эффекта больше для анионов. Это заключение подтверждается прямыми рентгенографическими исследованиями [691—695]. На рис. 2.4 в качестве иллюстрации показаны  $f_{3p^-}$  и  $f_{3s^-}$ -функции иона Cl<sup>-</sup> в KCl и соответствующие функции свободного иона. Изменение распределений заряда позволяет также усмотреть разницу в ионных радиусах для кристаллического и свободного состояний. Например, расположим в концах отрезка  $0 \leq r \leq a$  ядра ионов K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> и построим графики радиальных плотностей внешних  $p$ -оболочек этих ионов. Тогда величину  $r = r'$ , соответствующую точке пересечения этих плотностей, можно условно считать равной ионному радиусу K<sup>+</sup>, а  $r = a - r'$  — ионному радиусу Cl<sup>-</sup>. Подобная процедура с функциями свободных ионов приводит к гольдшмидтовским значениям ионных радиусов. Найденные кристаллические ра-

диусы (в Å) приведены в табл. 2.2, где они сравниваются с радиусами ионов в кристалле, определенными рентгенографически.

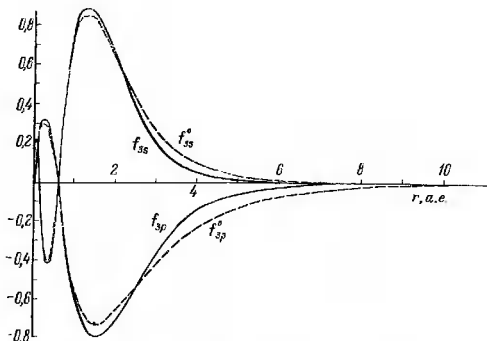


Рис. 21. Радиальные волновые функции  $f_{3s}$  и  $f_{3p}$  иона  $\text{Cl}^-$  в кристалле и свободном состоянии (штриховые кривые).

Деформированные полем кристалла функции позволяют получить более точное приближение к истинному распределению зарядов в кристалле. Волновые функции одного и того же иона в различных кристаллах отличаются незначительно. Хотя маделунговское поле кристалла обуславливает заметный деформационный эффект по сравнению со свободными ионами, изменение  $\epsilon_m$  от кристалла к кристаллу (а также в одном кристалле в

Таблица 2.2

Сравнение различных вариантов ионных радиусов в KCl

	Свободный ион	Ион в кристалле	Экспериментальное значение
R(Cl <sup>-</sup> )	1,81	1,69	1,64
R(K <sup>+</sup> )	1,33	1,45	1,49

результате небольшого изменения конфигурации ядер) приводит к незначительному изменению волновых функций.

Представление о качестве используемых приближенных кристаллических функций могут дать также результаты вычисления диамагнитной восприимчивости кристалла. Речь пойдет здесь о ланжсвендовской составляющей, определяемой как сумма восприимчивостей аниона и катиона

$$\chi = \chi_- + \chi_+, \quad (2.92)$$

где

$$\chi_{\pm} = -\frac{e^2 a_B^2}{6mc^2} L \int_0^{\infty} \sum_{nl}^{(+)} 2(2l+1) f_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (2.93)$$

Здесь  $a_B$  — боровский радиус,  $L$  — число Авогадро. Результаты вычислений для некоторых кристаллов приведены в табл. 2.3. Как видно из таблицы, приближенные

Таблица 2.3

Диамагнитные восприимчивости некоторых ионных кристаллов

Кристалл	$-\chi \cdot 10^3 \text{ см}^{-3} \cdot \text{моль}$		
	свободный ион	ион в кристалле	экспериментальное значение
LiCl	31,3	23,9	26,6
NaCl	35,3	29,2	30,6
KCl	45,7	40,9	38,9
NaF	21,9	13,9	15,6
KF	32,3	25,3	23,9

функции в кристалле дают заметное улучшение совпадения с экспериментом, главным образом за счет «сжатия» анионов.

Очевидно, расчет небольшой индуцированной парамагнитной восприимчивости [308], связанной с неаддитивностью и анизотропией электронных облаков, требовал бы учета более высоких членов разложения (72) и использования ортогонализированных функций  $\psi$ . Для кристалла KCl поправки к  $\chi$  за счет ортогонализации составляют

$$\Delta\chi(\text{Cl}^-) = 0,24 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad \Delta\chi(\text{K}^+) = 0,23 \cdot 10^{-6} \quad (\text{см}^3/\text{моль}),$$

что еще темного улучшает согласие с опытом. Знак  $\Delta_x$  естествен, поскольку ортогонализация приводит к уменьшению перекрывания ионов — они становятся более компактными. Далее, подтверждается главенствующая роль маделунговского поля в деформации волновых функций.

Но для возбужденных состояний ионов с большими эффективными радиусами, особенно катионов, такой метод расчета волновых функций теряет пригодность\*). Необходимым становится учет всей неточечной части потенциала, действующей в сторону концентрации электронного облака вокруг «своего» ядра. Особенно актуальным становится этот вопрос для достаточно высоко возбужденных состояний ионов активаторов (например,  ${}^1F_{1u}$ -состояний центров типа КС1 — Т1). Численное решение получающихся уравнений очень трудоемко. Поэтому желательно иметь достаточно простой метод вычисления волновых функций, учитывающий и неточечную часть потенциала эффективным образом. Здесь возможны различные пути, но наиболее простым и многообещающим станет, по-видимому, метод модельного потенциала, основанный на методе псевдопотенциала [426—438]. Остановимся очень кратко на основной идее этого метода.

Уравнения для одноэлектронных функций остова  $\psi_i$  системы, включающего остов самой примеси и окружающие ионы, могут быть написаны в виде

$$F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.94)$$

где  $F$  — хартри-фоковский оператор кристалла с примесью. Решения (94) можно полагать известными (для их нахождения применима, например, вышеописанная приближенная методика). Пусть нам надо решить аналогичное уравнение для волновой функции  $\psi$  оптического электрона в поле остова

$$F\psi = E\psi. \quad (2.95)$$

Определим оператор проектирования

$$\hat{P}\psi = \sum_i \psi_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau \quad (2.96)$$

\*) Например, уже волновые функции  $Rb^{+}$  оказываются излишне размытыми, это, возможно, касается функций ряда возбужденных состояний активаторов (см., например, [307, 335]).

на функции остова и представим искомую одноэлектронную функцию как

$$\psi = (1 - \hat{P})\varphi, \quad (2.97)$$

где  $\varphi$  — так называемая псевдоодноэлектронная функция. Тогда, подставляя (97) в (95), получаем уравнение для  $\varphi$ :

$$[H + (E - H)P]\varphi = E\varphi. \quad (2.98)$$

Оператор

$$\hat{H}_{ps} = \hat{H} + (E - \hat{H})\hat{P} \quad (2.99)$$

называется оператором псевдопотенциала, поскольку его потенциальная часть зависит от рассматриваемого состояния. Второй член в (99) заменяет недиагональные множители Лагранжа, отвечающие ортогонализации  $\psi$  и  $\psi_s$ , и учитывает принцип Паули. В результате наличие электронов остова выступает через дополнительный отталкивающий потенциал  $(E - \hat{H})P$ , а суммарный псевдопотенциал для оптического электрона существенно «сглажен». Для  $\varphi$  можно теперь выбрать достаточно простые аппроксимации в духе вариационного метода.

Однако  $H_{ps}$  является интегральным оператором, ядро которого строится при помощи всех одноэлектронных функций остова. Поэтому расчеты при помощи псевдопотенциала не менее громоздки, чем по известным методам типа ЛКАО. Удобством является здесь лишь простота включения в базисные функции всех функций возбужденных состояний. Более удобен путь, когда псевдопотенциал заменяется каким-то достаточно простым модельным потенциалом, желательно локальным (но не обязательно). Тогда уравнение (98) сильно упрощается. Модельный потенциал может быть построен как для положительных, так и отрицательных свободных ионов. Из них нетрудно построить модельный потенциал для примесного центра и решить задачу. При этом замена псевдопотенциала модельным практически не вносит какой-либо определяющей погрешности в теорию.

## ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ С ПРИМЕСНЫМ ЦЕНТРОМ

### § 1. Общие сведения о влиянии дефектов на колебания кристалла

Точечный дефект, имеющий по сравнению с ионом основания другую массу и другие константы взаимодействия с окружающими ионами, возмущает колебания кристаллической решетки. При рассмотрении физических процессов с участием примеси необходимо, следовательно, иметь в виду колебания возмущенного кристалла. Задача о нахождении последних обладает математической аналогией с соответствующей электронной задачей (гл. 2). Если примесь не вносит новых степеней свободы, имеем задачу определения  $3rN$  колебательных переменных. Число ионов в элементарной ячейке обозначаем  $r$ , а число элементарных ячеек  $N$ . Положение  $s$ -го иона в  $g$ -й элементарной ячейке будем задавать вектором

$$R_{sg} = R_g + R_s, \quad R_g = g_1 a_1 + g_2 a_2 + g_3 a_3, \quad (3.1)$$

где  $s = 1, \dots, r$ ,  $g_i$  — целые числа. Смещения ионов из равновесных положений  $R_{sg}^0$  обозначим  $q_{sg}$ . Оставим на время в стороне вопрос об искажении решетки примесью и считаем  $R_{sg}^0$  заданным. В теории гармонических колебаний различие в равновесной конфигурации идеальной решетки и решетки с примесью несущественно в том смысле, что упругие постоянные остаются одинаковыми\*).

Если смещения ионов из равновесных положений малы по сравнению с расстояниями между ионами  $R_{sg}^0 \gg q_{sg}$ , потенциальная энергия решетки  $W(R)$  может быть разложена в ряд по степеням смещений ионов. Удерживая

---

\*) Все же при определенных условиях различие в равновесных конфигурациях ядер идеальной и неидеальной решеток может сказаться на динамике возмущенного кристалла.

в нем лишь члены до квадратичных включительно, получим гармоническое приближение.

Введем с самого начала не зависящие от времени приведенные смещения

$$\tilde{q}_{sg} = \sqrt{M_s} e^{i\omega t} q_{sg}, \quad (3.2)$$

но в целях простоты сохраним за ними прежнее обозначение  $q_{sg}$ .

Пусть примесь с массой  $M'$  замещает в начале координат ион с массой  $M_0$ . Изменение потенциальной энергии решетки обозначим  $\Delta W$ . Положим, что  $W$  определяется суммой парных взаимодействий ионов. Уравнение движения для независимых от времени приведенных смещений имеет вид

$$\begin{aligned} \omega^2 [1 + (Q - 1) \delta_{s0} \delta_{g0}] q_{\alpha sg} = \\ = \sum_{\beta, s', g'} \left[ D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} ss' \\ gg' \end{matrix} \right) + \Delta D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} ss' \\ gg' \end{matrix} \right) \right] q_{\beta s' g'}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где  $Q = M'/M_0$ ,  $\omega$  — круговая частота гармонических колебаний,  $\hat{D}$  — динамическая матрица идеального кристалла:

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} ss' \\ gg' \end{matrix} \right) = (M_s M_{s'})^{-1/2} W_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} ss' \\ gg' \end{matrix} \right) = \\ = (M_s M_{s'})^{-1/2} \frac{\partial^2 W}{\partial q_{\alpha sg} \partial q_{\beta s' g'}} \Big|_0, \end{aligned} \quad (3.4)$$

а  $\Delta D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} ss' \\ gg' \end{matrix} \right)$  — добавка к динамической матрице, вызванная дефектом

$$\Delta D_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} ss' \\ gg' \end{matrix} \right) = (M_s M_{s'})^{-1/2} \Delta W_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} ss' \\ gg' \end{matrix} \right). \quad (3.4a)$$

Символ  $|_0$  означает, что производные отвечают конфигурации ядер ( $R^0$ ). При написании (3) предполагается, что приведенное смещение примеси  $q_{00}$  определяется по (2) с использованием массы замещаемого атома  $M_0$ .

Уравнение (3) имеет решения для  $3rN$  разрешенных значений  $\omega$ , отличаемых индексом  $j$ . Совокупность собственных векторов (3) при фиксированном  $\omega_j$  обозначим  $B_\alpha(sg|j)$ . Эти величины определяют матрицу преобразования к нормальным координатам кристалла с дефек-

том  $y_j$ . В координатах  $y_j$  операторы кинетической и потенциальной энергии ядерной подсистемы кристалла приобретают диагональный вид (гл. 4). Общее решение (3) может быть записано в виде

$$q_{\alpha s g} = \sum_j B_{\alpha}(s g | j) y_j, \quad (3.5)$$

т. е. нормальные координаты  $y_j$  выступают в роли амплитудных множителей для декартовых смещений. Элементы матрицы преобразования из (7) удовлетворяют условиям

$$\sum_j B_{\alpha}^*(s g | j) B_{\beta}(s' g' | j) = \begin{cases} Q^{-1} \delta_{\alpha \beta} & \text{при } s' = s = g = g' = 0, \\ \delta_{\alpha \beta} \delta_{g g'} \delta_{s s'} & \text{в остальных случаях,} \end{cases} \quad (3.6a)$$

$$\sum_{\alpha, s, g} B_{\alpha}^*(s g | j) B_{\alpha}(s g | j') + (Q - 1) \sum_{\alpha} B_{\alpha}^*(00 | j) B_{\alpha}(00 | j') = \delta_{j j'}. \quad (3.6b)$$

Если приведенное смещение для примеси определить с использованием ее массы  $M'$  по (2), то условия (6) для матрицы преобразования  $\bar{B}_{\alpha}(s g | j)$  от таким образом определенных смещений  $\bar{q}_{\alpha s g}$  к  $y_j$  удовлетворяют обычным условиям ортонормированности ( $\bar{B}_{\alpha}(00 | j) = \sqrt{Q} B_{\alpha}(00 | j)$  для  $s, g \neq 0$ ,  $\bar{B} = B$  и  $\bar{q} = q$ ).

Динамическая матрица идеального кристалла полносимметрична относительно точечной группы кристалла. Следовательно, решения уравнений (4)  $B_{\alpha}(s g | j)$  необходимо классифицировать по неприводимым представлениям группы симметрии возмущения силовых постоянных  $\Delta D$ , если она ниже, чем местная группа дефектного узла. Если же симметрия  $\Delta D$  выше (или  $\Delta D = 0$ ), следует использовать группу местной симметрии дефекта. Симметрия  $\Delta D$  учитывает, очевидно, как местную симметрию решетки, так и характер возмущения. Статическое искажение решетки будет обладать симметрией не ниже чем  $\Delta D$  (см., однако, § 3 гл. 4). Нормальные координаты  $y_j$  являются базисными функциями неприводимых представлений указанной группы.

Остановимся вкратце на основных чертах влияния одиночного дефекта на колебания кристалла. Во-первых, частоты всех колебаний в области колебательных зон (ветвей) идеального кристалла смещаются, не пересе-

каясь, на величины порядка  $N^{-1}$ . Соответствующие колебания  $y$ , охватывают по-прежнему весь кристалл и их называют кристаллическими. Только в этом смысле кристаллические колебания претерпевают под действием примеси бесконечно малое изменение\*). Это понятно, если учесть, что в колебании кристалла участвует число ионов порядка  $N$ , а конечные изменения характеристик кристалла происходят в окрестности одного иона.

Сам же вид колебаний кристалла, т. е. отношение амплитуд и фаз ионов, может в окрестности примеси подвергаться коренным изменениям. Обычно движение именно этих ионов оказывается существенным для процессов, в которых участвует примесь. Тогда в теории недопустимо использование колебаний идеального кристалла вместо кристаллических колебаний нарушенной решетки.

При изменении электронного состояния примеси кристаллические колебания подвергаются изменениям такого же характера, как при введении примеси в кристалл. Их частоты изменяются на величину порядка  $N^{-1}$ , а равновесные значения координат осцилляторов — порядка  $N^{-1/2}$ . Кроме того, может измениться сама система нормальных координат.

Во-вторых, небольшое (ограниченное) число частот колебаний может под влиянием примеси выпадать (выталкиваться) из колебательных зон в запретную для частот идеального кристалла область. Амплитуда этих колебаний спадает быстро с удалением от дефекта. Поэтому их называют локальными. Частоты локальных колебаний определяются взаимодействием ионов в непосредственной окрестности примеси и зависят существенным образом от электронного состояния примеси. С изменением последнего частота локальных колебаний и равновесные координаты осцилляторов изменяются на конечные величины.

Учет конечности концентрации дефектов и их соответствующего взаимодействия приводит к разворачиванию локального уровня в зону примесных частот. В общем

\*) Мы увидим, что равновесные значения нормальных координат для них изменяются по сравнению с идеальным кристаллом на величины порядка  $N^{-1/2}$ .

к размытию локального колебательного уровня может привести ряд причин, в том числе ангармоническое взаимодействие с кристаллическими колебаниями [541, 542, 567—575].

Если примесный центр обладает центром инверсии, то относительно операции инверсии все колебания разделяются на четные и нечетные. Четные колебания центрально симметричны, в них сама примесь покоится и значение имеет только измененные силовые постоянные. Для нечетных колебаний, вообще говоря, сказывается и изменение массы примеси. Дефект, для которого  $Q \neq 1$ , а  $\Delta D = 0$ , называется изотопическим, а если  $Q = 1$ , но  $\Delta D \neq 0$ , он называется изобарическим. Очевидно, изотопический дефект не возмущает колебания четной симметрии.

Локальные колебания в трехмерных решетках появляются лишь при условии, что величина возмущения, вносимого в решетку, превышает некий критический предел\*). Возникновению локальных колебаний может сильно препятствовать отсутствие запретных щелей в фононном спектре многих кристаллов (спектр начинается с нуля и простирается до граничной частоты  $\omega_m$ ). Например, из щелочно-галогидных кристаллов только LiCl, NaBr, KBr, NaI и KI имеют в фононном спектре щель благодаря заметной разнице в массе катионов и анионов. При отсутствии щели локальное колебание может возникнуть только при  $\omega > \omega_m$ , для чего может потребоваться непомерно сильное возмущение.

Локальные колебания мыслимы также в идеальном кристалле, где роль дефекта исполняет локализованное электронное состояние иного характера, чем в остальном кристалле, т. е. типа экситона или полярона малого радиуса [25, 442, 446, 696]. Для одного электронного состояния примеси локальное колебание может иметь место, а для другого — отсутствовать.

Вернемся к уравнению (3). Оно может быть решено методом функций Грина Лифшица, аналогичным использованному в гл. 2. Записанное через функцию Грина

---

\*) Вообще говоря, эти критические значения зависят от числа частиц  $N$  в системе. В [514] было установлено, что с ростом  $N$  требуется меньшее возмущение для возникновения локальных колебаний.

решение (3) имеет вид

$$q_{\alpha sg} = (Q - 1) \omega^2 \sum_{\beta} G_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} s^0 \\ g \end{smallmatrix} \right) q_{\beta 00} - \\ - \sum_{\substack{\beta, \beta', s' \\ \beta', h, t}} G_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} ss' \\ gg' \end{smallmatrix} \right) \Delta D_{\beta\beta'} \left( \begin{smallmatrix} s't \\ g'h \end{smallmatrix} \right) q_{\beta' ht}, \quad (3.7)$$

$$G_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} ss' \\ g-g' \end{smallmatrix}; \omega \right) = N^{-1} \sum_{k, n} \frac{e_{\alpha}^s(k, n) e_{\beta}^{s'}(k, n)}{\omega_0^2(k, n) - \omega^2} \times \\ \times \exp [ik (R_g^0 - R_{g'}^0)]. \quad (3.8)$$

где  $e_{\alpha}^s(k, n)$  — векторы поляризации колебаний идеального кристалла, индекс  $n=1, \dots, 3r$  различает ветви фоновонного спектра,  $\omega_0^2$  — невозмущенный фононный спектр, т. е. собственные значения матрицы  $D$ .

Функции Грина (18) удовлетворяют уравнению

$$\sum_{\beta', h, t} \left[ D_{\alpha, \beta'} \left( \begin{smallmatrix} st \\ gh \end{smallmatrix} \right) - \omega^2 \delta_{gh} \delta_{st} \delta_{\alpha\beta'} \right] G_{\beta' \alpha} \left( \begin{smallmatrix} ts' \\ hg' \end{smallmatrix} \right) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{gg'} \delta_{ss'} \quad (3.9)$$

и условию

$$\sum_{\beta', h, t} G_{\alpha\beta'} \left( \begin{smallmatrix} st \\ gh \end{smallmatrix}; \omega \right) G_{\beta' \alpha} \left( \begin{smallmatrix} ts' \\ hg' \end{smallmatrix}; \omega \right) = \frac{1}{2\omega} \frac{\partial}{\partial \omega} G_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} ss' \\ gg' \end{smallmatrix}; \omega \right). \quad (3.9a)$$

В правой части (9) стоят только смещения примеси и ее соседей, с которыми изменилось взаимодействие. Пусть число последних равно  $\Omega$ . Выбрав в левой части (7)  $q_{\alpha sg}$  для тех же  $(\Omega+1)$  ионов в дефектной области I, приходим к замкнутой системе относительно  $3(\Omega+1)$  функций  $q_{\alpha sg}$ . Условие разрешимости этой системы

$$\det \left[ \delta_{\alpha\beta} \delta_{gg'} \delta_{ss'} - (Q - 1) \omega^2 G_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} s^0 \\ g \end{smallmatrix} \right) \delta_{g0} \delta_{s0} \right] + \\ + \sum_{\beta', h, t} G_{\alpha\beta'} \left( \begin{smallmatrix} st \\ gh \end{smallmatrix} \right) \Delta D_{\beta' \alpha} \left( \begin{smallmatrix} ts' \\ hg' \end{smallmatrix} \right) \Big] = 0 \quad (3.10)$$

служит уравнением для определения возмущенного примесью спектра частот ( $G$  зависит от  $\omega$ ). Далее, решая (7) при фиксированном  $\omega$ , в области I и используя условия нормировки (6), находим  $3(\Omega+1)$  функций  $B_{\alpha}(sg|j)$  дефектной области. Смещения ионов в области II находятся по (7) на основании найденных  $B_{\alpha}(sg|j) \in I$ . Уравнение (10) может иметь решения как в запре-

щенной, так и в разрешенной для идеального кристалла области частот. В первом случае имеем локальные колебания; функция Грина (8) имеет  $p$ -ветвей, где  $p$  — число щелей в фононном спектре, включая область  $\omega > \omega_M$ . Поэтому для примеси без внутренних колебательных степеней свободы максимально возможное число локальных колебаний не превышает  $3(\Omega+1)p$ .

Если локальная частота расположена далеко над верхней границей фононного спектра, так что отношение  $(\omega_0/\omega)^2$  в (8) может рассматриваться как малый параметр, теория может быть сформулирована более просто [496]. Разлагая функцию Грина в ряд по степеням  $(\omega_0/\omega)^2$ , можно ее представить через моменты распределения частот фононного спектра идеального кристалла. Последние обычно могут быть определены без особого труда тем или иным путем. Уравнение (10) для определения локальных частот  $\omega_L$  теперь сильно упрощается. Например, в случае легкой изотопической примеси в кубической решетке для локального колебания симметрии  $F_{1u}$

$$G_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} 00 \\ 00 \end{smallmatrix}; \omega \right) = - \frac{1}{\omega^2} \left[ 1 + \frac{\langle \omega_0^2 \rangle}{\omega^2} + \frac{\langle \omega_0^4 \rangle}{\omega^4} + \dots \right], \quad (3.11)$$

$$\omega_L^2 = \frac{\langle \omega_0^2 \rangle}{Q} + \frac{\langle \omega_0^4 \rangle - \langle \omega_0^2 \rangle^2}{\langle \omega_0^2 \rangle} + O(Q), \quad (3.12)$$

причем

$$\langle \omega_0^{2l} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, n} N^{-1} |e_{\alpha}^0(\mathbf{k}, n) e_{\alpha}^0(\mathbf{k}, n)|^2 \omega_0^{2l}(\mathbf{k}, n). \quad (3.13)$$

Первый член в (12) может быть интерпретирован как эйнштейновская частота независимых колебаний примесного иона в остальной неподвижной решетке с учетом  $\langle \omega_0^2 \rangle = M_0^{-1} D_{\alpha\alpha} \left( \begin{smallmatrix} 00 \\ 00 \end{smallmatrix} \right)$ . Второй член дает поправку на динамическую связь примеси с остальным кристаллом. В условиях, когда  $\omega_L^2 \gg \omega_M^2$ , локальное колебание затухает очень быстро (в основном колеблется только примесный ион) и формула (12) дает хорошее приближение.

Для кристаллических колебаний ( $\omega$  в пределах квазинепрерывного спектра) функция Грина имеет  $N$  полюсов и соответственно  $N$  ветвей в пределах каждой колеба-

тельной зоны. Не все из  $3(\Omega+1)$  решений (7) возможны для фиксированной ветви функции Грииа (фиксированное значение  $k$ ), так что в отсутствие локальных колебаний полное число колебаний в зоне равно  $N$ . Число  $3(\Omega+1)$  даст здесь число типов точечной симметрии (среди которых могут быть повторяющиеся) в пределах одной зоны возмущенных примесью колебаний.

Система (7) для  $q_{\alpha\beta} \in I$  подобна системе уравнений для молекулы, состоящей из ионов дефектной области. Симметрия локальных и кристаллических колебаний определяется легко обычными группово-теоретическими методами [681].

Необходимо отметить, что уравнение (7) относится только к колебаниям кристалла, возмущаемым со стороны примеси, в противоположность (9), описывающему все колебания кристалла с дефектом. Не возмущаемые примесью колебания отвечают тривиальным решениям (7) и им соответствуют нулевые смещения ионов дефектной области. Для физических процессов с участием примеси они обычно несущественны.

## § 2. Теория локальных колебаний кристаллов типа NaCl

Рассмотрим локальные колебания около примеси замещения без избыточного заряда в ионном кристалле типа NaCl \*). Прежде всего нам следует задаться динамической моделью колебаний идеального кристалла. В теории неидеальных решеток нашли применение различные конкретные модели; мы возьмем модель работы [512]. В ней учитывается взаимодействие только ближайших соседей. Соответствующие силовые постоянные взаимодействия для центральных и нецентральных сил обозначим  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  соответственно. Их численные значения могут быть выбраны из экспериментальных данных. Тем самым будут эффективно учтены и кулоновские взаимодействия ионов, точное включение которых в теорию затруднительно. Такая модель достаточно проста, и поскольку свойства фононного спектра идеального кристалла выступают

\*) Относительно решеток типа CsCl см. [540].

в теории через функцию Грина в интегральном виде, можно ею довольствоваться<sup>\*</sup>).

В выбранной модели связь между смещениями ионов вдоль различных осей отсутствует, так что  $e_{\alpha}^0(\mathbf{k}, n)e_{\beta}^0(\mathbf{k}, n) = 1/3 \delta_{\alpha\beta}$ , а закон дисперсии имеет вид

$$\omega_0^2(\varphi) = \frac{\gamma}{M} \pm \pm \frac{\gamma}{M_+ M_-} \left\{ (M_+ - M_-)^2 + \frac{4M_+ M_-}{\gamma^2} \left( \sum_{i=1}^3 \gamma_i \cos \varphi_i \right)^2 \right\}^{1/2}, \quad (3.14)$$

где  $\gamma = \gamma_1 + 2\gamma_2$ ,  $\varphi_i = k_i a$ ,  $\gamma_3 \equiv \gamma_2$ , максимальная частота фононного спектра  $\omega_{\text{м}}^2 = 2\gamma/\bar{M}$ ,  $\bar{M}^{-1} = M_-^{-1} + M_+^{-1}$ ,  $\bar{M}$  — приведенная масса аниона и катиона. Величины  $\gamma$  могут быть просто выражены через упругие постоянные кристалла  $\gamma_1 = 2ac_{11}$ ,  $\gamma_2 = 2ac_{44}$ .

Пусть примесь с массой  $M_+ = QM_+$  замещает катион основания в узле (000) и вызывает изменение обеих силовых постоянных:  $\gamma_1 = P_1 \gamma_1$ ,  $\gamma_2 = P_2 \gamma_2$ .

Удобно воспользоваться преобразованием, позволяющим формально свести уравнения для бинарного кристалла к уравнениям для одноатомного кристалла [9]. Это достигается введением величины  $M^*(\omega)$  и смещений  $u$  согласно соотношениям

$$\left. \begin{aligned} M^* \omega^2 - 2\gamma_1 - 4\gamma_2 = \\ = (M_+ \omega^2 - 2\gamma_1 - 4\gamma_2)^{1/2} (M_- \omega^2 - 2\gamma_1 - 4\gamma_2)^{1/2}, \\ u(g_1 g_2 g_3) = q(g_1 g_2 g_3) \begin{cases} (M_+ \omega^2 - 2\gamma_1 - 4\gamma_2)^{1/2} \text{ для анионов,} \\ (M_- \omega^2 - 2\gamma_1 - 4\gamma_2)^{1/2} \text{ для катионов.} \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (3.15)$$

Индексы  $g_i$  следует теперь понимать не как номер элементарной ячейки, а как номер иона. В обозначениях (15) закон дисперсии (14) имеет вид

$$\omega_0^2(\varphi) = \frac{2}{M^*(\omega_0)} \sum_i \gamma_i (1 - \cos \varphi_i). \quad (3.16)$$

<sup>\*</sup>) Интересно, что в ряде случаев простые модели подобного типа дают лучшее описание результатов эксперимента, чем более точные модели (например, модель деформируемых ионов Каро — Харди [474, 475]).

Вместо системы двух уравнений типа (3) для двух подрешеток ионов ( $s=1, 2$ ) при использовании записи (15) получается одно уравнение, решение которого в форме (7) имеет следующий конкретный вид:

$$\begin{aligned}
 u(g_1 g_2 g_3) = u(000) & \left\{ \left[ (Q-1) \frac{M_-}{M^*} \omega^2 - 2(P_1-1) \frac{\gamma_1}{M^*} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 4(P_2-1) \frac{\gamma_2}{M^*} \right] dG(g_1 g_2 g_3) + \right. \\
 & + (P_1-1) \frac{\gamma_1}{M^*} [G(g_1+1, g_2 g_3) + G(g_1-1, g_2 g_3)] + \\
 & + (P_2-1) \frac{\gamma_2}{M^*} [G(g_1, g_2+1, g_3) + G(g_1, g_2-1, g_3) + \\
 & \left. + G(g_1 g_2, g_3+1) + G(g_1, g_2, g_3-1)] \right\} + \\
 & + (P_1-1) \frac{\gamma_1}{M^*} \{ u(100) [G(g_1 g_2 g_3) - d^{-1} G(g_1-1, g_2 g_3)] + \\
 & + u(-100) [G(g_1 g_2 g_3) - d^{-1} G(g_1+1, g_2 g_3)] \} + \\
 & + (P_2-1) \frac{\gamma_2}{M^*} \{ u(010) [G(g_1 g_2 g_3) - d^{-1} G(g_1, g_2-1, g_3)] + \\
 & + u(0-10) [G(g_1 g_2 g_3) - d^{-1} G(g_1, g_2+1, g_3)] + \\
 & + u(001) [G(g_1 g_2 g_3) - d^{-1} G(g_1 g_2, g_3-1)] + \\
 & + u(00-1) [G(g_1 g_2 g_3) - d^{-1} G(g_1 g_2, g_3+1)] \}, \quad (3.17)
 \end{aligned}$$

где

$$d(\omega) = \left( \frac{M_- \omega^2 - 2\gamma_1 - 4\gamma_2}{M_+ \omega^2 - 2\gamma_1 - 4\gamma_2} \right)^{1/2}. \quad (3.18)$$

Функции Грин данной модели пропорциональны  $\delta_{\alpha\beta}$  и удовлетворяют уравнению типа (9)

$$\begin{aligned}
 \left( \omega^2 - \frac{2\gamma}{M^*} \right) G(g_1 g_2 g_3) + \frac{\gamma_1}{M^*} [G(g_1+1, g_2 g_3) + \\
 + G(g_1-1, g_2 g_3)] + \frac{\gamma_2}{M^*} [G(g_1, g_2+1, g_3) + \\
 + G(g_1, g_2-1, g_3) + G(g_1 g_2, g_3+1) + \\
 + G(g_1 g_2, g_3-1)] = -\delta_{g_1 0} \delta_{g_2 0} \delta_{g_3 0}. \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

Использованием свойств симметрии достигается значительное упрощение (17). Матрица  $\Delta D$  обладает

симметрией  $O_h$ , и возможные типы локальных колебаний такие же, как у квазимолекулы, состоящей из примеси и ее ближайших соседей:  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{1g}$ ,  $F_{2g}$ ,  $3F_{1u}$ ,  $F_{2u}$ . Вид этих

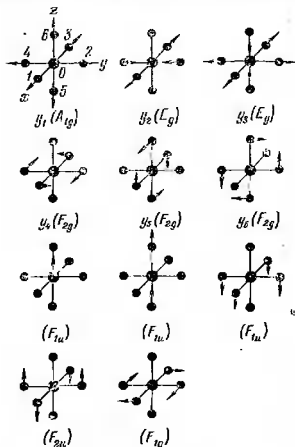


Рис. 3.1. Вид колебаний различных симметрий квазимолекулы  $XY_6$ . Для типа симметрий  $F_{1u}$  показаны симметрические координаты, для остальных — нормальные. Недостающие компоненты трижды вырожденных колебаний симметрий  $F_{1g}$ ,  $F_{1u}$  и  $F_{2u}$  получаются соответствующим поворотом выделенной оси аналогично случаю  $F_{2g}$ .

колебаний показан на рис. 3.1. В принятой модели, однако, связь между различными компонентами вектора смещений отсутствует (в молекуле типа  $XY_6$  не учитывается взаимодействия атомов  $Y$ ) и все колебания трехкратно вырождены. Чтобы получить эти колебания, необходимо получить совокупность колебаний группы  $O_h$  спроектировать на одну из координатных осей. При этом колебания  $A_{1g}$  и  $E_g$ , как и  $F_{1g}$  и  $F_{2g}$ , становятся эквивалентными. Возникает случайное вырождение, обусловленное диагональностью функции Грина по  $\alpha$  и  $\beta$  в выбранной моде-

ли. Расщепляя систему (17) в соответствии со свойствами симметрии и полагая в левой части  $u(g_1g_2g_3)$  равными смещениям соответствующих ионов дефектной области, получаем уравнения для определения локальных частот. Для краткости выпишем (17) только для полностью симметричных колебаний  $A_{1g}(E_g)$

$$u(g_1g_2g_3) = (P_1 - 1) \frac{\gamma_1}{M^*} d^{-1} u(100) [G(g_1 \div 1, g_2g_3) - G(g_1 - 1, g_2g_3)], \quad (3.20)$$

и условия определения локальных частот только для неповторяющихся типов симметрии

$$A_{1g}(E_g): (P_1 - 1) \frac{\alpha_1}{2} d^{-1}(\nu) [F(000; \nu) - F(200; \nu)] = 1, \quad (3.21)$$

$$F_{2g}(F_{1g}): (P_2 - 1) \frac{\alpha_2}{2} d^{-1}(\nu) [F(000; \nu) - F(020; \nu)] = 1, \quad (3.22)$$

$$F_{2u}: (P_2 - 1) \frac{\alpha_2}{2} d^{-1}(\nu) [F(000; \nu) + F(020; \nu) - 2F(011; \nu)] = 1. \quad (3.23)$$

Для  $F_{1u}$ -колебаний получается условие типа (10) равенства нулю определителя третьего порядка. Это условие приведено в [577], где вычислениям дано более подробное изложение.

При записи (21)–(23) учтено, что функции Грина рассматриваемой модели имеют представление

$$\left. \begin{aligned} G(g_1g_2g_3) &= -(-1)^{\sum g_i} \frac{M^*}{M\omega_M^2} F(g_1g_2g_3), \\ F(g_1g_2g_3) &= \int_0^\infty e^{-\rho x} I_{g_1}(\alpha_1 x) I_{g_2}(\alpha_2 x) I_{g_3}(\alpha_3 x) dx, \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

где  $I_g(x)$  — гиперболические функции Бесселя,

$$\rho = \left[ \frac{M_+}{M} \left( \frac{\omega}{\omega_M} \right)^2 - 1 \right]^{1,2} \left[ \frac{M_-}{M} \left( \frac{\omega}{\omega_M} \right)^2 - 1 \right]^{1,2}, \quad (3.25)$$

$$\alpha_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_1 + 2\gamma_2} = \frac{2\gamma_i}{M\omega_M^2}, \quad (3.26)$$

и введена новая переменная для частоты  $\nu = \omega/\omega_M$  в долях максимальной частоты решетки.

Рассмотрим результаты применения описанной теории к кристаллу KCl [577]. Это относительно простой случай, поскольку можно положить  $M_+ \approx M_- \approx M^*$ , причем  $\rho = (2\nu^2 - 1)$  и  $d(\nu) = 1$ . Параметры модели  $\omega_M$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  были вычислены на основании эмпирических данных [697] для упругих постоянных\*):  $\omega_M = 3,64 \cdot 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>,  $\alpha_1 = 0,614$ ,  $\alpha_2 = 0,193$ .

Условия возникновения локальных колебаний получаются из (21) — (23) при  $\nu = 1$ . Критические значения измененной силовых постоянных для колебаний  $A_{1g}$ ,  $F_{2g}$  и  $F_{2u}$  следующие (масса примеси роли не играет):

$$A_{1g} \quad P_{1 \text{ кр}} = 3,65,$$

$$F_{2g} \quad P_{2 \text{ кр}} = 8,14,$$

$$F_{2u} \quad P_{2 \text{ кр}} = 8,81.$$

Следовательно, под действием изменения упругих постоянных могут возникать не только четные локальные колебания, но и нечетные локальные колебания ( $F_{2u}$ ) с покоящейся примесью. Относительно легко над  $\omega_M$  \*\*) возникает лишь полносимметричное колебание.

Условия для возникновения локальных колебаний симметрии  $F_{1u}$  приведем в двух случаях: 1)  $P_2 = 1$ , 2)  $P_1 = P_2 = P$ . Они имеют вид для первого случая:

$$P_1 < 3,51, \quad Q \leq \frac{0,79 + 0,29P_1}{3,51 - P_1},$$

$$P_1 \geq 3,51, \quad Q \text{ — произвольно.}$$

Области параметров, в которых существуют локальные колебания, приведены на рис. 3.2, а.

Во втором случае

$$P < 4,20, \quad Q \leq \frac{0,13P^2 - 2,35P + 9,19}{(4,20 - P)^2},$$

$$P \geq 4,20, \quad Q \text{ — произвольно;}$$

области существования см. на рис. 3.2, б.

\*) Действительное значение  $\omega_M = 3,98 \cdot 10^{13}$  сек<sup>-1</sup> [221].

\*\*) Кристалл KCl не имеет запретной щели в фоновом спектре. Для локальных колебаний в щели  $\rho$  чисто мнимое.

Зависимость частот локальных колебаний от величины возмущения показана на рис. 3.3, а и б, для

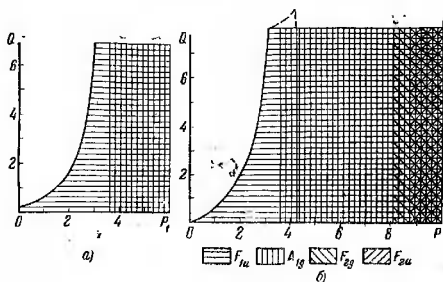


Рис. 3.2. Области существования локальных частот. а)  $P_2=1$ ; б)  $P_1=P_2=P$ .

$F_{1u}$ -колебаний положено  $P_2=1$ . Естественно, что чем сильнее возмущение, тем дальше от  $\omega_M$  лежит локальная частота  $\omega_L$ .

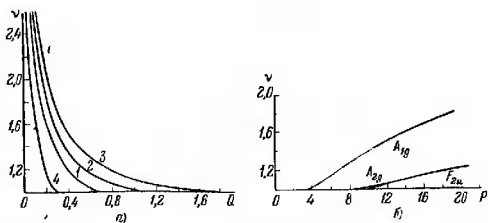


Рис. 3.3. Зависимость частот локальных колебаний от параметров возмущения. а) Колебания  $F_{1u}$  при значениях  $P$ : 1—1; 2—1,5; 3—2; 4—0,2. б) Колебания  $A_{1g}, A_{2g}, F_{2u}$ .

Выясним относительный вклад локальных колебаний в смещение ионов дефектной области. Общее положение здесь таково, что при наличии локальных колебаний

смещения ионов в дефектной области ими главным образом и определяются, а кристаллические колебания из этой области «изгоняются». Это является следствием быстрого пространственного затухания локальных колебаний, условий нормировки и полноты нормальных колебаний кристалла с дефектом [518]. Теперь удобно воспользоваться приведенными смещениями, определенными с помощью массы примеси (см. § 1):

$$\bar{q}_{\alpha g s} = \begin{cases} V \bar{Q} q_{\alpha 0 s}, & g = 0, \text{ s-примесь,} \\ q_{\alpha g s} & \text{в остальных случаях,} \end{cases} \quad (3.27)$$

являющимися собственными векторами динамической матрицы идеальной решетки, в то время как  $q_{\alpha g s}$  удовлетворяют (6). Имеет место условие

$$\sum_j |\bar{B}_\alpha (sg | j)|^2 = 1, \quad (3.28)$$

так что члены в этой сумме, отвечающие локальным колебаниям, определяют вклад последних в смещение данного иона. В случае изотопического дефекта  $P_1 = P_2 = 1$  из условия нормировки (6а) и (7) находим для смещения самой примеси в локальных колебаниях  $F_{1u}$ :

$$\sum_\alpha |\bar{B}_\alpha (00 | F_{1u})|^2 = Q \left\{ (Q - 1) - (Q - 1)^2 v^3 \frac{\partial}{\partial v} F(000; v) \right\}^{-1}. \quad (3.29)$$

Для ближайшего соседа примеси, участвующего в полносимметричном локальном колебании, имеем аналогично

$$|\bar{B}_\alpha (10 | A_{1g})|^2 = \left\{ (P_1 - 1)^2 \frac{\alpha_1^2}{8} \frac{\partial}{\partial v} [F(200; v) - F(000; v)] \right\}^{-1}. \quad (3.30)$$

Зависимость этих двух функций от параметров возмущения показана на рис. 3.4, а и б. В целях сравнения штриховыми линиями показаны те же функции для линейной цепочки. Хотя в трехмерной решетке условия генерации локальных колебаний являются довольно жесткими, они, возникнув, даже при относительно мало отщепленных частотах почти целиком определяют движение атомов в дефектной области. Например, для изото-

пического дефекта уже при  $\nu_L = 1,1$  вклад локального колебания в смещение примеси составляет 70%.

С удалением от дефекта вклад локальных колебаний в смещения ионов быстро уменьшается и соответственно растет вклад кристаллических колебаний. Поведение локальных колебаний на больших расстояниях от дефекта

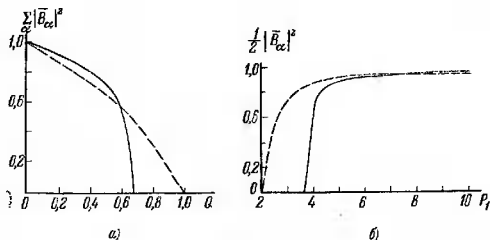


Рис. 3.4. Вклад локальных колебаний в смещения атомов дефектной области. а) Смещение дефекта в колебаниях  $F_{1u}$  ( $P_1=P_2=1$ ); б) смещение ближайших соседей в колебаниях  $A_{1g}$ .

определяется асимптотическими свойствами функции Грина. При  $\nu \geq 1$  и  $R \gg 1$

$$F(R; \nu) \sim [2\pi\alpha_2 \sqrt{\alpha_1} R]^{-1} e^{-(\nu-1)R}, \quad R^2 = \frac{g_1^2}{\alpha_1} + \frac{g_2^2}{\alpha_2} + \frac{g_3^2}{\alpha_3}. \quad (3.31)$$

Следует подчеркнуть анизотропию в поведении этой функции, обусловленную дискретным строением решетки и соответствующей анизотропией сил в ней. Вследствие этого локальное колебание может по одним кристаллографическим направлениям проникать гораздо глубже в окружающий кристалл, чем по остальным.

В рассмотренном примере KCl массы ионов основания практически совпадают. Укажем некоторые характерные черты в случае заметного различия  $M_+$  и  $M_-$ . Исследование показывает [578], что полносимметричное локальное колебание при  $\omega > \omega_M$  возникает легче, если

примесь замещает более тяжелый ион. При этом критические значения изменений силовых постоянных для анионных и катионных примесей могут сильно различаться. Например, для KI  $P_{1\text{кр}}(\text{ан}) = 1,81$ , а  $P_{1\text{кр}}(\text{кат}) = 9,59^*$ . Аналогична ситуация для  $F_{2g^-}$  и  $F_{2u}$ -колебаний. Для генерации локальных колебаний, в которых примесь покоится, следует вводить сильно взаимодействующий с соседями дефект на место тяжелого иона. Тогда для «раскачивания» колебаний легких соседей требуется достаточно малое возмущение. Локальное колебание  $F_{1u}$  возникает легче, если замещается более легкий ион.

Пространственное затухание локальных колебаний, частоты которых лежат в щели между акустической и оптической зонами, происходит относительно медленнее, чем при  $\omega_L > \omega_M$ . Оно тем более быстрое, чем дальше находится  $\omega_L$  от границ щели.

Обсуждение возможности проявления локальных колебаний в различных конкретных системах отложено до § 6.

### § 3. Искажение зонных колебаний примесью

**1. Общая теория.** Будем считать спектр частот колебаний идеальной решетки в каждой ветви непрерывным ( $N \rightarrow \infty$ ). В методику § 1 для исследования искаженных примесью зонных колебаний теперь следует внести некоторые дополнения. Во-первых, в функциях Грина (8) действительная ось является линией разреза и общее решение (7) уравнений движения (3) должно быть видоизменено. Поэтому определим функцию Грина теперь как

$$G_{\alpha\beta}^{\pm} \left( \begin{matrix} ss' \\ g - g' \end{matrix}; \omega^2 \right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{k, n} \frac{v_{\alpha sg}(k, n) v_{\beta s'g'}(k, n)}{\omega_0^2(k, n) - \omega^2 - i\varepsilon}, \quad (3.32)$$

где  $v$  — собственные векторы <sup>\*\*</sup>) динамической матрицы  $D$  идеального кристалла.

Во-вторых, надо учесть, что теперь  $v_{\alpha sg}$  являются частными решениями уравнений (3), и перепишем (7)

\*) Индексы «ан» и «кат» у  $P_1$  означают замещение аниона и катиона соответственно.

\*\*\*) В целях простоты  $v$  считаем действительными, что справедливо для решеток Бравэ.

в виде

$$q_{\alpha\beta g} = v_{\alpha\beta g} + \sum_{\substack{\beta', s', g' \\ \beta', s', g'}} G_{\alpha\beta}^+ (ss') V_{\alpha\beta'} (s't) q_{\beta' t h}, \quad (3.33)$$

$$V_{\alpha\beta} (ss') = (Q - 1) \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{s0} \delta_{s'0} \delta_{g0} \delta_{g'0} - \Delta D_{\alpha\beta} (ss'). \quad (3.34)$$

Если выбрать в левой части (33)  $s$  и  $g$  в дефектной области  $I$ , получаем систему  $3(\Omega+1)$  неоднородных (в отличие от случая локальных колебаний) уравнений относительно  $q_{\alpha\beta g}$ , формальное решение которой имеет вид (если соединить индексы)

$$q_g = \sum_{g'} [(I - G^+ V)^{-1}]_{gg'} v_{g'}. \quad (3.35)$$

Определим собственные значения  $\lambda$  и собственные правые ( $\xi$ ) и левые ( $\eta$ ) векторы матрицы  $G^+ V$ :

$$\begin{cases} G^+ V \xi_\mu = \lambda_\mu \xi_\mu, \\ \eta_\mu G^+ V = \lambda_\mu \eta_\mu, \\ \eta_\mu \xi_\mu = 1. \end{cases} \quad (3.36)$$

Векторы  $\xi$  и  $\eta$  образуют базис представления группы симметрии области  $I$ . Разложение его на неприводимые составляющие осуществляется так же, как в теории колебаний молекул. Тогда векторы  $\xi$  и  $\eta$  суть элементы матрицы преобразования к симметричным координатам квазимолекулы, включающей атомы дефектной области. В новом базисе  $G^+ V$  имеет квазидиагональную форму. Если некоторое неприводимое представление встречается  $t$  раз, то определение  $\lambda$  требует решения уравнения степени  $t$ .

В результате введения нормальных координат  $(\sum_g \xi_g(\mu) q_g)$  квазимолекулы находим все  $\lambda_\mu$  в виде определенных комбинаций функций  $G^+$ , коэффициентами в которых являются элементы матрицы возмущения  $V$ . Решение (35) при определенном  $\omega$  можно переписать в виде

$$B(g|\omega) = \sum_\mu B(g|\mu; \omega) = \sum_\mu \xi_g(\mu) \frac{\sum_{g'} \eta_{g'}(\mu) v_{g'}}{1 - \lambda_\mu(\omega)}, \quad (3.37)$$

где индекс  $\mu$  включает все индексы, необходимые для обозначения неприводимых представлений, а  $\omega$  фактически различает частоты при данном  $\mu$ . Формула (37) дает разложение пространства  $q_g (g \in I)$  на сумму инвариантных подпространств. Числитель (37) показывает, как должны быть составлены линейные комбинации  $v_k$ , с тем чтобы они удовлетворяли новым свойствам симметрии динамической матрицы  $(D+V)$ . Знаменатель (37) описывает модификацию колебаний дефектом. После того как найдены  $q_g$  в дефектной области, остальные  $q_g$  для типов колебаний, возмущенных примесью, получаются из (33).

Фононные корреляционные функции, фурье-образы которых определяют спектр различных физических процессов с участием примеси [10], определены как

$$K_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} ss' \\ gg' \end{smallmatrix}; t \right) = \langle q_\alpha (sg; t) q_\beta (s'g'; 0) \rangle. \quad (3.38)$$

Здесь  $q(g; t)$  рассматриваются как операторы  $q_g$  в гейзенберговском представлении ( $t$  — время), а  $\langle \dots \rangle$  означает статистическое усреднение [698]. Рассмотрим среднеквадратичные смещения. Используя разложение  $q_{\alpha sg}$  по нормальным координатам дефектной решетки (7), получаем

$$K_\alpha \left( \begin{smallmatrix} s \\ g \end{smallmatrix} \right) = \frac{\hbar}{2} \sum_j \frac{|B_\alpha (sg | j)|^2}{\omega_j} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_j}{2kT}. \quad (3.39)$$

Если  $(sg)$  отвечает здесь дефектной области, то  $B_\alpha (sg | j) = B_\alpha (sg | \mu; \omega)$ , и с учетом (37) получаем

$$K_\alpha \left( \begin{smallmatrix} s \\ g \end{smallmatrix} \right) = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mu, \mu'} \int \frac{d\omega^2}{\omega} \psi_g^{\mu\mu'}(\omega^2) \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}, \quad (3.40)$$

где

$$\psi_g^{\mu\mu'}(\omega^2) = \xi_g(\mu) \xi_g(\mu') \frac{\rho_{\mu\mu'}(\omega^2)}{[1 - \lambda_\mu(\omega^2)][1 - \lambda_{\mu'}(\omega^2)]}, \quad (3.41)$$

$$\rho_{\mu\mu'}(\omega^2) = \sum_{k,n} \left\{ \sum_{g,h} \eta_g(\mu) \eta_h(\mu') v_g(\mathbf{k}, n) v_h(\mathbf{k}, n) \right\} \times \\ \times \delta[\omega_0^2(\mathbf{k}, n) - \omega^2]. \quad (3.42)$$

Наличие недиагональных членов в (40) обусловлено тем, что нормальные координаты квазимолекулы не являются нормальными координатами всего кристалла, если атомы вне дефектной области не покоятся. Исследование модификации колебаний различных симметрий в дефектной области может быть проведено на основании диагональных членов в (40):

$$\psi_g(\mu, \omega^2) = |\xi_g(\mu)|^2 \frac{\rho_\mu(\omega^2)}{[1 - \operatorname{Re} \lambda_\mu(\omega^2)]^2 + [\operatorname{Im} \lambda_\mu(\omega^2)]^2}, \quad (3.43)$$

$$\rho_\mu(\omega^2) = \sum_{k,n} \left| \sum_g \eta_g(\mu) v_g(k, n) \right|^2 \delta[\omega_0^2(k, n) - \omega^2]. \quad (3.44)$$

Задача сводится теперь к вычислению  $\psi_g(\mu, \omega^2)$  — спектральной плотности квадрата смещения  $g$ -го иона в дефектной области, причем  $\rho_\mu(\omega^2)$  — симметризованная плотность квадратов фоновых частот. Функция  $\psi_g(\omega)$  может обладать пиками, обусловленными как функцией распределения частот, так и знаменателем в (43). В последнем — резонансном — случае, если  $\operatorname{Im} \lambda_\mu$  мало, эти пики слабо зависят от  $\omega$ , положение максимума  $\psi_g(\omega)$  определяется уравнением

$$1 - \operatorname{Re} \lambda_\mu(\omega) = 0, \quad (3.45)$$

а ширина пика равна

$$\Gamma(\omega) = \operatorname{Im} \lambda_\mu(\omega) \left\{ \frac{d}{d\omega^2} [1 + \operatorname{Re} \lambda_\mu(\omega)] \right\}^{-1}. \quad (3.46)$$

Если  $\Gamma(\omega)$  значительно меньше протяженности фононного спектра, движение  $g$ -го иона в колебаниях данного типа симметрии  $\mu$  определяется узкой областью частот, т. е. в некотором смысле дискретным уровнем в сплошном спектре. Образно выражаясь, имеем локальное колебание внутри зоны. Модификацию зонных колебаний можно рассматривать как перераспределение роли различных нормальных осцилляторов в смещении дефекта и его ближайших соседей по сравнению с более далекими ионами (с ростом  $g$  получается довольно быстро  $q_g \rightarrow v_g$ ).

Действительную и мнимую части функции Грина можно рассчитать по формулам

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} G_{\alpha\beta}^+ \left( \begin{matrix} ss' \\ g \end{matrix}; \omega \right) &= \frac{1}{V} \sum_n \int dk \frac{e_{\alpha}^s(k, n) e_{\beta}^{s'}(k, n)}{\omega_0^2(k, n) - \omega^2} e^{ikR_g} = \\ &= \frac{1}{\pi} \int dx \frac{\operatorname{Im} G_{\alpha\beta}^+ \left( \begin{matrix} ss' \\ g \end{matrix} \right)}{x - \omega^2}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} G_{\alpha\beta}^+ \left( \begin{matrix} ss' \\ g \end{matrix}; \omega \right) &= \\ &= \frac{\pi}{V} \sum_n \int dk \delta[\omega_0^2(k, n) - \omega^2] e_{\alpha}^s(k, n) e_{\beta}^{s'}(k, n) e^{ikR_g}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Интегрирование по  $k$  ведется здесь по объему  $V$  первой зоны Бриллюэна.

**2. Искажение зонных колебаний в КСІ.** Как уже отмечалось в гл. 1, имеется значительное количество работ, в которых искажение кристаллических колебаний исследуется для различных конкретных моделей. В частности, дебаевский кристалл изучен подробно в [583].

Мы остановимся на модификации зонных колебаний кристаллов типа NaCl, привлекая модель, изложенную в § 2. Численные результаты приводятся для КСІ.

Для функций Грина в области зонного спектра получается представление

$$\begin{aligned} G^+ (g_1 g_2 g_3; \omega^2) &= \\ &= \frac{M^*}{M\omega_M^2} e^{\frac{i\pi}{2}(g_1 + g_2 + g_3 + 1)} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \mathcal{J}_{g_1}(\alpha_1 t) \mathcal{J}_{g_2}(\alpha_2 t) \mathcal{J}_{g_3}(\alpha_3 t) dt, \end{aligned} \quad (3.49)$$

где  $\mathcal{J}_n$  — функция Бесселя.

Для спектральных плотностей квадратов смещений ионов дефектной области в колебаниях разных типов симметрии получаются следующие выражения:

$$\begin{aligned} \Psi_{100} (A_{1g}, E_g; \nu) &= \frac{M^*}{12\pi M\omega_M^2} \times \\ &\times \frac{J_0(\nu) - J_2(\nu)}{\left\{ 1 - (P_1 - 1) \frac{\alpha_1}{2d} [R_s(\nu) - R_o(\nu)] \right\}^2 + \left\{ (P_2 - 1) \frac{\alpha_2}{2d} [J_s(\nu) - J_o(\nu)] \right\}^2}, \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\psi_{010}(F_{2g}; \nu) = \frac{M^*}{4\pi M \omega_M^2} \times \\ \times \frac{J_0(\nu) - J_3(\nu)}{\left\{1 - (P_2 - 1) \frac{\alpha_2}{2d} [R_0(\nu) - R_3(\nu)]\right\}^2 + \left\{(P_2 - 1) \frac{\alpha_2}{2d} [J_0(\nu) - J_3(\nu)]\right\}^2}, \quad (3.51)$$

$$\psi_{010}(F_{2u}; \nu) = \frac{M^*}{8\pi M \omega_M^2} \times \\ \times \frac{J_0(\nu) + J_3(\nu) - 2J_1(\nu)}{\left\{1 - (P_2 - 1) \frac{\alpha_2}{2d} [2R_0 - R_1 - R_3]\right\}^2 + \left\{(P_2 - 1) \frac{\alpha_2}{2d} [J_0 + J_3 - 2J_1]\right\}^2}. \quad (3.52)$$

Для трех совокупностей колебаний  $F_{1u}$  функция  $\psi_{000}(\nu)$  получается в виде громоздкого выражения как сумма по всем девяти колебаниям [581] и здесь не приводится. В (50)–(52)  $\nu = (\omega/\omega_M)^2$ , а значения индексов при функциях  $R = (\bar{M}\omega_M^2/M^*) \operatorname{Re} G^+$  и  $J = (\bar{M}\omega_M^2/M^*) \operatorname{Im} G^+$  следующие:  $0 = (000)$ ,  $1 = (100)$ ,  $2 = (200)$ ,  $3 = (020)$ ,  $4 = (011)$ . Действительные и мнимые части функций Грина\*) показаны на рис. 3.5, а и б.

При наличии локальных колебаний функции  $\psi$  должны быть дополнены соответствующими дискретными членами. Имеет место условие нормировки

$$\sum_{\mu} \int \psi_g(\mu, \omega) d\omega = \sum_{\mu} |\xi_g(\mu)|^2 = 1. \quad (3.53)$$

В данной модели векторы поляризации идеальной решетки по различным осям независимы. Отказ от этого допущения приводит к различию  $\psi(A_{1g})$  и  $\psi(E_g)$  и некоторым поправкам к  $\psi(F_{2g})$ .

Искажение зонных колебаний при различных параметрах возмущения проиллюстрировано на рис. 3.6. Для полностью симметричных колебаний (и  $E_g$ -колебаний) характерно появление низкочастотных максимумов в  $\psi(\nu)$  при уменьшении  $P_1$  и высокочастотных при возрастании  $P_1$ . При этом последние появляются задолго до приближения

\*) Функции с индексами (020) и (011) легко вычислить из приведенных на основании рекуррентных соотношений, следующих из уравнений «движения»  $(D - \omega_2^2) \operatorname{Re} G^+ = 1$  и  $(D - \omega_2^2) \operatorname{Im} G^+ = 0$ .

$P_1$  к  $P_{1\text{кр}}$ , когда возникает локальное колебание, и обла-  
дают малой шириной.

Если  $P_1 \rightarrow P_{1\text{кр}}$ , то форма функции  $\psi_{100}(A_{1g}, \nu)$  близка к лоренцевой, причем положение максимума и полуширина его даются формулами

$$\nu_r = 1 - \frac{0,638 (P_{1\text{кр}} - P_1)}{(P_{1\text{кр}} - 1)(P_1 - 1)}, \quad (3.54)$$

$$\Gamma/\omega_M^2 = 1,681 (1 - \nu_r)^{3,2}. \quad (3.55)$$

Подобного типа зависимости  $\nu_r(P_1)$  и  $\Gamma(\nu_r)$  сохраняются и в общем случае.

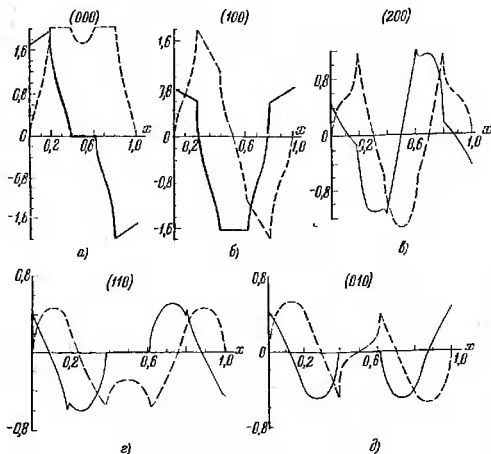


Рис. 3.5. Действительные (сплошные линии) и мнимые части (штриховые) функций Грина с индексами. а) (000); б) (100); в) (200); г) (110); д) (010).

Аналогичным образом искажаются также колебания  $F_{2g}$  и  $F_{2u}$ , однако для них лишь большие изменения  $\gamma_2$  вызывают резонансы. Интересно, что для всех этих ти-

пов колебаний имеет место компенсация ванхововских особенностей [56] в функции Грина, так что они не проявляются в спектральном распределении.

Модификация нечетных колебаний  $F_{1u}$  носит более сложный характер. Остановимся здесь отдельно на двух случаях. а)  $Q > 1$ , т. е. примесь тяжелее замещаемого атома (рис. 3.7). Тяжелый изотопический дефект даст

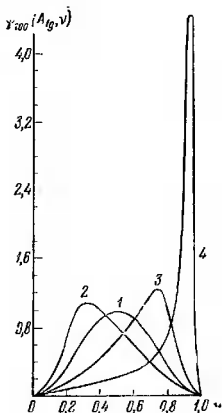


Рис. 3.6. Спектральная плотность квадрата смещения ближайших соседей примеси в колебаниях  $A_{1g}$ . Значения  $P_1$ : 1—1; 2—0,5; 3—1,76; 4—3.

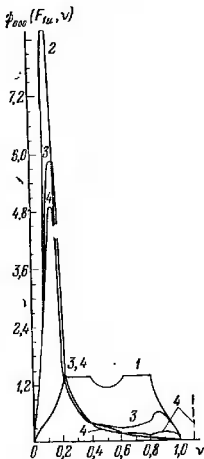


Рис. 3.7. Спектральная плотность квадрата смещения примеси в колебаниях  $F_{1u}$  ( $Q > 1$ ). 1— $Q=P=1$ . Значения  $P_1$ : 2—1; 3—2; 4—3 при  $Q=3$ .  $P_{1кр} = 2,41$ .

максимум  $\psi(\nu)$  в области низких частот [586, 590]. Усиление связи примеси с окружением\* уменьшает значение  $\psi$  в ее максимуме (кривые 3 и 4), но на положе-

\* Разумно предполагать, что около тяжелых дефектов связь усиливается, а около легких — ослабляется.

ние и ширину его влияет относительно слабее. Это связано с тем, что среди трех совокупностей  $F_{1u}$ -колебаний имеется одно, для которого в области низких частот смещения соседей малы по сравнению с примесью. В силу этого мала роль силовых постоянных. Появляется также слабый максимум в области оптических колебаний.

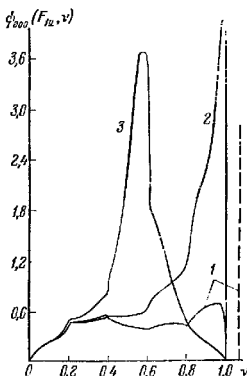


Рис. 3.8. Спектральная плотность квадрата смещения примеси в колебаниях  $F_{1u}$  ( $Q < 1$ ). Значения  $P_1$ : 1—1; 2—0,8; 3—0,4, причем  $Q=0,6$ .

для изотопического дефекта [586, 590]. Отличительной чертой  $\psi_{000}(\nu)$  является сохранение в ней особенностей Ван-Хова фононного спектра.

#### § 4. Колебательная релаксация

Возмущения, вносимые дефектом в динамику окружающей решетки, сказываются существенно на процессах колебательной релаксации. Пусть в результате электронного перехода в примеси возник локальный избыток тепловой энергии в форме смещенных относительно равновесных положений окружающих примесь

б)  $Q < 1$  (рис. 3.8). Если дефект является изотопическим, то локальное колебание возникает при  $Q_{кр} = 0,704$ . Острый максимум с частотой, близкой к  $\omega_m$ , возникает в этом случае при приближении  $Q$  к  $Q_{кр}$  с обеих сторон. Еще более резко выраженный максимум возникает при изменении сил связи, если  $P_1 < P_{1кр}(F_{1u})$ . С дальнейшим уменьшением  $P_1$  максимум  $\psi_{000}(\nu)$  сдвигается в сторону малых частот. В частности, при очень слабой связи может возникать максимум в дебаевской области, аналогичный резонансу

атомов. Исследуем, как релаксирует этот избыток энергии в гармоническом приближении.

Пусть  $g$ -й атом в момент  $t=0$  получает мгновенно некоторое смещение, а остальные атомы покоятся в своих равновесных положениях (температура  $T=0$ ). Все начальные скорости равны нулю. Возникшее колебательное состояние решетки не является, конечно, стационарным. Начинаясь при  $t>0$  колебания смещенного атома передаются другим и через некоторое время в колебательное движение придет весь кристалл\*). Имеем классическую задачу о распаде волнового пакета в кристалле (о квантовой постановке задачи см. [618]). Смещение  $g$ -го атома  $q_g(t)$  в момент  $t$  удовлетворяет матричному уравнению типа (3) (временную зависимость  $e^{i\omega t}$  полагаем неотделенной):

$$\ddot{q}_g(t) = - (D + V) q_g(t). \quad (3.56)$$

Введем классическую корреляционную функцию  $K(gg'; t)$ , описывающую изменение смещения во времени согласно

$$q_{g'}(t) = K(gg'; t) q_g(0). \quad (3.57)$$

Для исследования затухания первоначального смещения достаточно вычислить диагональные элементы  $K(g)$  матрицы распространения, удовлетворяющие уравнению

$$\dot{K}(g; t) = - (\hat{D} + \hat{V}) K(g; t) \quad (3.58)$$

с начальным условием

$$K(g; 0) = 1. \quad (3.59)$$

Считая решения стационарной задачи о колебаниях решетки с дефектом ( $q_g$ ) на основании (3) известными, можно написать разложение

$$K(g; t) = \sum_j A_j(t) \bar{B}(g|j). \quad (3.60)$$

Здесь индекс  $j$  нормальных колебаний кристалла включает наряду со всем квазинепрерывным спектром и

\*) Строго говоря, здесь не учитывается запаздывание сил связи и весь кристалл возбуждается мгновенно. Но максимум возбуждения распространяется с конечной скоростью (звуковой).

локальные колебания, если таковые имеются. Разложение (60) позволяет рассматривать исходное возбуждение  $q_g$  как волновой пакет, составленный из возмущенных примесью колебаний кристалла. Подставляя (60) в (58), находим

$$A_j(t) = a_j e^{i\omega t}, \quad (3.61)$$

при этом условие (59) принимает вид

$$\sum_j a_j \bar{B}(g|j) = 1. \quad (3.62)$$

Формула (62) позволяет выразить  $a_j$  через известные величины. Действительно, учитывая вид (6а) для  $\bar{B}$ , имеем

$$a_j = \bar{B}(g|j). \quad (3.63)$$

Из нормальных колебаний кристалла мы выделим  $j=l$ , отвечающие локальным колебаниям, а индекс  $j$  сохраним для кристаллических колебаний. Тогда в  $a_j$  вклады зонных и локальных колебаний в смещении  $g$ -го атома разделяются:

$$a_j = \bar{B}(g|j) + \bar{B}(g|l), \quad (3.64)$$

так что

$$K(g; t) = \sum_j \bar{B}^2(g|j) e^{i\omega_j t} + \sum_l \bar{B}^2(g|l) e^{i\omega_l t}, \quad (3.65)$$

где  $\omega_l$  — частоты локальных колебаний.

В случае идеальной решетки эта функция имеет вид

$$K_0(g; t) = \sum_{n,k} v_g^2(n, k) e^{i\omega_n^{(k)} t}, \quad (3.66)$$

причем  $v_g$  — собственные векторы матрицы  $\hat{D}$ . Первую сумму в (65) можно переписать в виде

$$\sum_{\mu} \int_0^{\omega_M} \bar{B}^2(g|\mu\omega) \rho_{\mu}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (3.67)$$

полагая частотный спектр колебаний симметричным непрерывным в пределах каждой ветви колебаний, с функцией распределения частот  $\rho_{\mu}(\omega)$ . Из свойств преобразования Фурье вытекает, что при  $t \gg \omega_M^{-1}$  величина (67) стремится к нулю. Это означает, что происходит релаксация первоначального смещения по кристаллическим колебаниям. Локальным же частотам отвечают незату-

хающие колебания. Соответствующий множитель  $\overline{B^2}(g|t)$  определяет ту часть первоначального смещения, которая, попав на локальное колебание в соответствии с долей участия локального колебания в определении движения  $g$ -го атома, остается там в гармоническом приближении бесконечно долго.

Распад же по кристаллическим колебаниям происходит тем быстрее, чем больше ширина колебательной зоны. Это легко понять: чем больше силы связи между атомами, тем больше  $\omega_M$  и тем быстрее релаксация. Большое различие в характере функций  $q_g$  и  $v_g$  для околodefектной области должно вызывать существенную разницу в законах распада смещения для идеального кристалла и кристалла с дефектом.

Мы видели в предыдущем параграфе, что функция  $B(g|\omega)$ , а также  $\psi_g(\omega) = \sum_{\mu} \psi_g(\mu, \omega)$  могут обладать резкими максимумами в околodefектной области. При наличии таких пиков релаксация происходит существенно медленнее, чем для «гладкого» распределения. Возьмем простейший пример, задав

$$\psi_g(\omega) = \begin{cases} 0, & 0 < \omega < \omega_1, \\ (\omega_2 - \omega_1)^{-1}, & \omega_1 < \omega < \omega_2, \\ 0, & \omega_2 < \omega < \omega_M. \end{cases} \quad (3.68)$$

Локальные колебания пусть отсутствуют. Тогда, как нетрудно убедиться,

$$K(g; t) = \frac{1}{(\omega_2 - \omega_1)t} \sin(\omega_2 - \omega_1)t. \quad (3.69)$$

Отсюда видно, что  $g$ -й атом совершает затухающие колебания, причем время затухания тем больше, чем уже интервал между  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , где  $\psi_g \neq 0$ .

Конкретные расчеты могут быть проведены до конца в случае линейных цепочек [582]. Общие оценки показывают, что под влиянием дефектов при наличии узких максимумов в  $\psi_g(\omega)$  ( $g$ -й атом в околodefектной области) время релаксации, равное нескольким периодам колебаний в идеальной решетке, может увеличиться в десятки и даже сотни раз. Все же это время оказывается заметно более коротким, чем оптическое время жизни возбужденных состояний примеси. В какой-то мере срав-

нных времен можно ожидать иногда при наличии локальных колебаний, когда для передачи избыточной колебательной энергии с них на кристаллические колебания и, тем самым, с равновесного распределения по всему кристаллу необходим ангармонический процесс.

Вероятность релаксации избыточной колебательной энергии локализованной области путем прямой эмиссии инфракрасного излучения меньше вероятности разрешенных оптических переходов в примеси.

### § 5. Псевдолокальные колебания и квазимолекулярная модель колебаний примесного центра

1. Псевдолокальные колебательные состояния. В § 3 был получен существенный вывод о том, что смещения примеси или ее соседей в функции от частоты колебаний могут во многих случаях обладать хорошо выраженными максимумами. Для различных физических процессов, разыгрывающихся в примесных центрах малого радиуса с участием колебаний решетки, существенно движение ионов дефектной области. Для его описания можно воспользоваться комбинациями определенной симметрии  $\mu$  смещений ионов дефектной области (1):

$$q_{\mu} = \sum_{g} q_g(\mu) \quad (g \in I), \quad (3.70)$$

где  $q_g(\mu)$  — смещение атома в колебаниях симметрии  $\mu$ . Через нормальные координаты решетки эта формула записывается так:

$$q_{\mu} = \sum_j \sum_g B(g|\mu, j) y_{\mu j}, \quad (3.71)$$

причем мы явно выделили индекс точечной симметрии  $\mu$  в нормальных координатах (индекс  $j$  различает теперь только нормальные координаты с различными частотами при фиксированном  $\mu$ ). Поскольку величина  $B(g|\mu, j)$  для дефектной области найдена и равна  $B(g|\mu, \omega_j)$ , по (37) имеем

$$q_{\mu}(\omega) = \sum_j \sum_g B(g|\mu, \omega_j) y_{\mu j}. \quad (3.72)$$

Отсюда видно, что комбинация (70) есть волновой пакет из нормальных колебаний данной точечной симметрии.

Если индекс  $g$  принадлежит ионам вдали от примеси, то функция  $B(g|\mu; \omega)$  в (73) практически не отличается от соответствующей функции для беспримесного кристалла\*). Однако, как мы выяснили, для ионов дефектной области под действием примеси могут появляться новые резкие максимумы  $B(g|\mu; \omega)$ . Они зависят от наличия соответствующих максимумов и у  $q_\mu(\omega)$ . Положение этих максимумов для различных типов симметрии, вообще говоря, различно.

Практически при изучении физического процесса приходится рассматривать функцию взаимодействия с колебаниями, определяемую спектральной плотностью смещений (квадратов их, ср. (43))  $\Psi_\mu(\omega) = q_\mu(\omega)\rho_\mu(\omega)$ , где  $\rho_\mu(\omega)$  — функция распределения фононных частот. С точностью до  $N^{-1}$  функция  $\rho_\mu(\omega)$  такая же, как для идеального кристалла, за исключением возможного наличия локальных частот, от которых мы здесь отвлекаемся. Если примесь сильно возмущает окружающую решетку, то в  $\Psi_\mu(\omega)$  могут проявляться максимумы, диктуемые  $q_\mu(\omega)$ . Они могут быть особо четко выраженными, если попадают в область слабого изменения или малости  $\rho_\mu(\omega)$ , либо при наложении с максимумами  $\rho_\mu(\omega)$ . Положение этих пиков будет зависеть от электронного состояния примеси. Если же возмущающее действие примеси слабое, то максимумы  $\Psi_\mu(\omega)$  будут близкими к подходящим максимумам  $\rho_\mu(\omega)$ \*\*).

Таким образом, движение примеси и ее соседей (пространственная локализация) определяется часто более или менее узким интервалом сплошного фононного спектра (локализация в пространстве нормальных координат). Максимумы функции  $\Psi_\mu(\omega)$  должны себя проявлять в различных процессах подобно узким колеба-

\*) Напомним также, что при  $g \in \Pi$  набор типов точечных симметрий  $\mu$  может быть богаче, поскольку дополняются колебания, не возмущаемые примесью.

\*\*\*) Тогда для одного смещения (а не их комбинации)  $\psi(\omega)$  описывалось бы функцией распределения частот идеального кристалла  $f(\omega)$ , если векторы поляризации  $e_\alpha^s(k, l)$  не зависят от  $k$ .

тельными зонам, а последние — проявляться подобно локальным колебаниям.

Колебательное состояние кристалла, соответствующее возбужденному движению атомов около примеси с частотами из области пика  $\psi_{\mu}(\omega)$ , можно назвать псевдо-локальным колебанием. Псевдолокальные колебания, связанные с максимумами  $q_{\mu}(\omega)$ , можно назвать резонансными в отличие от отвечающих острым максимумам  $\rho_{\mu}(\omega)$  колебаний идеального кристалла, но это вопрос терминологии.

Вокруг одного примесного центра могут реализоваться различные псевдолокальные колебания, проявляющиеся в зависимости от характера рассматриваемого процесса. Частотой псевдолокального колебания считают частоту соответствующего максимума  $\psi_{\mu}(\omega)$ . Эти частоты различны для различных псевдолокальных колебаний  $n$ , вообще говоря, изменяются на конечные величины с изменением электронного состояния примеси.

В отличие от локального псевдолокальное колебание не есть нормальное колебание кристалла. Оно является пакетом из нормальных колебаний кристалла и нестационарно уже в гармоническом приближении. Но, как мы видели в предыдущем параграфе, колебательная релаксация идет теперь гораздо медленнее. Описание колебаний примесных центров набором локальных и псевдолокальных колебаний удобно для качественного описания физических процессов с их участием и интерпретации экспериментальных данных.

**2. Квазимолекулярная модель.** Из предыдущего вытекает естественный путь приближенного решения системы (3) в целях описания колебаний решетки около примесного центра. Будем сначала считать, что в колебаниях участвуют только ионы дефектной области, а остальной кристалл неподвижен. Пренебрежем функциональной зависимостью  $q_{\mu}$  от  $\omega$  (см. (72)) и будем каждому колебанию симметрии  $\mu$  сопоставлять частоты  $\omega_{\mu}$ . Последние представляют собой средние частоты нормальных колебаний кристалла данной симметрии в дефектной области. Они могут сопоставляться частотам псевдолокальных и локальных колебаний.

Таким путем приходим к задаче о колебаниях некоторой квазимолекулы в кристалле. Ее нормальные

координаты

$$y_{\mu} = \sum_{\alpha, g} B_{\alpha}(g|\mu) q_{\alpha g} \quad (3.73)$$

( $g$  нумерует ионы квазимолекулы) обладают правильными свойствами симметрии, и их число отвечает числу степеней свободы квазимолекулы. Вид матриц  $B_{\alpha}(g|\mu)$  легко найти по теории групп, как и в случае свободных молекул\*). Если  $g$  ограничить дефектной областью, то  $B_{\alpha}(g|\mu)$  совпадает с  $\xi_{\alpha g}(\mu)$ .

Частоты квазимолекулярных колебаний  $\omega_{\mu}$  можно вычислить подстановкой (73) в (3). Если частота  $\omega_{\mu}$  получится в запрещенном для идеального кристалла интервале частот, соответствующее  $y_{\mu}$  должно сопоставляться локальному колебанию. Поскольку локальное колебание имеет дискретную частоту и затухает достаточно быстро с удалением от примеси, то квазимолекулярная модель способна дать неплохое приближение для локальных колебаний. В области сплошного спектра набор  $y_{\mu}$  определяет только эффективные колебания правильной симметрии.

Далее, по мере необходимости можно в квазимолекулу включить следующие за дефектной областью слои ионов. При этом число возможных  $y_{\mu}$  с данными  $\mu$  возрастает. Со стороны примеси возмущаются только колебания симметрией, которыми обладала нулевая квазимолекула, образованная дефектной областью. Расширяя квазимолекулу, мы приближаемся к реальному распределению частот, а квазимолекулярные координаты  $y_{\mu}$  будут ближе к нормальным координатам кристалла с дефектом  $y_{\mu}$ . В пределе, когда квазимолекула охватывает весь кристалл, получилось бы прямое решение задачи о колебаниях решетки с дефектом.

Основная ценность квазимолекулярной модели сводится к простому описанию эффективного набора колебаний возмущенного кристалла, участвующих в физических процессах, связанных с примесью. Искомые характеристики процесса обычно выражаются по аналогии с (40) функциями вида

$$\varphi(T) = \int \psi_{\mu}(\omega) f(\omega, T) d\omega, \quad (3.74)$$

\*) Следует, однако, включать и степени свободы, отвечающие трансляции и вращению квазимолекулы.

где функция взаимодействия  $f(\omega, T)$  определяется рассматриваемым явлением. Например, если  $\varphi$  представляет собой момент электронно-колебательной спектральной полосы (от взаимодействия электронного перехода с колебаниями  $\mu$ -го типа), то  $f(\omega, T) \sim \omega^2 \operatorname{cth}(\hbar\omega/2kT)$ . В квазимолекулярной модели распределение частот взаимодействующих колебаний заменяется одной эффективной частотой  $f(\omega, T) \rightarrow f(\omega_\mu, T)$  и согласно (53)  $\varphi(T) = f(\omega_\mu, T)$ .

Рассчитать адиабатический потенциал примесного центра в зависимости от  $y_\mu$  относительно легко. Поэтому квазимолекулярные координаты называют также координатами взаимодействия. В дальнейшем, при необходимости, нужные физические величины можно получить и в функции нормальных координат кристалла, используя преобразование типа (72) от квазимолекулярных координат к нормальным.

## § 6. Проявления локальных и псевдолокальных колебаний в физических процессах

В настоящем параграфе дан краткий обзор проявлений возмущенной дефектами динамики решетки в различных физических процессах (за исключением электронно-колебательных спектров, рассматриваемых более подробно в гл. 5) для конкретных систем.

1. Инфракрасное поглощение. Исследование поглощения света в далекой инфракрасной области является наиболее распространенным и точным методом изучения неидеальных решеток. Взаимодействие электромагнитного поля с колебаниями решетки описывается гамильтонианом вида  $\mathfrak{M}\mathcal{E}$ , где  $\mathfrak{M}$  — электрический момент, индуцируемый движением ионов,  $\mathcal{E}$  — электрическое поле. Этот момент можно представить в виде разложения

$$\mathfrak{M}_\alpha = \sum_{s,g} Z_g^s q_{\alpha sg} + \frac{1}{2} \sum_{s,g} \sum_{s',g'} \mathfrak{M}_{sg,s'g'}^{\alpha,\beta,\beta'} q_{\beta sg} q_{\beta' s'g'} + \dots, \quad (3.75)$$

где  $Z_g^s$  — эффективный заряд иона номера  $(sg)$ . Два члена в (75) отвечают процессам первого и второго порядка, причем поглощение первого порядка имеется лишь в решетках, состоящих из атомов, несущих эффективный заряд.

В идеальной решетке активными в процессе первого порядка могут быть лишь предельные ( $k=0$ ) оптические колебания, преобразующиеся при операциях симметрии, как полярный вектор (в решетках с центром инверсии эти колебания нечетны).

В решетках типа NaCl имеется только одна оптическая частота при  $k=0$ . Из-за взаимодействия с длинноволновым кулоновским полем эта трехкратно вырожденная частота расщепляется на продольную  $\omega_l(0)$  и поперечную  $\omega_t(0)$ , связанные соотношением  $\omega_t(0) = \omega_l(0) \sqrt{\epsilon_0/\epsilon_\infty}$ , где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — статическая и высокочастотная диэлектрические постоянные [221]. В гармоническом приближении инфракрасный спектр должен состоять из одной  $\delta$ -функции при  $\omega_t(0)$ . На самом деле возникает ангармоническое уширение этой линии, а также слабая структура, обусловленная рождением совместно с фононом  $\omega_t(0)$  некоторых других фононов.

Если в кристалле имеется конечная концентрация примесей (заряженных), то волновой вектор не является уже сохраняющимся квантовым числом, благодаря чему возникает слабое поглощение во всей области частотного спектра идеальной решетки плюс, возможно, полосы от локальных колебаний.

Спектр инфракрасного поглощения, обусловленного колебаниями ионов, можно в общем случае записать в виде [588, 699, 700]

$$\kappa_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{2\pi\omega}{\hbar n c V} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle [\mathfrak{M}_\alpha(0), \mathfrak{M}_\beta(t)] \rangle, \quad (3.76)$$

где  $n$  — коэффициент преломления,  $c$  — скорость света,  $V$  — объем системы, а  $\langle \dots \rangle$  означает квантовое статистическое усреднение. Спектр первого порядка оказывается пропорциональным фурье-образу рассмотренной выше корреляционной функции (38). Исследование (76) при малых, но конечных концентрациях примесей приводит к следующим заключениям. Во-первых, происходит концентрационный сдвиг и уширение линии поглощения чистого кристалла  $\omega_t(0)$ . Во-вторых, вдали от  $\omega_t(0)$  форма спектра поглощения описывается определенной комбинацией функций спектральной плотности квадрата смещения примесей и ее соседей (см. (43)) для нечетных колебаний. В случае изотопического

дефекта это просто  $\psi_{000}(\mu; \omega)$ . Другими словами, спектр, наблюдающийся по обе стороны от линии основного поглощения, отражает особенности этой функции, обусловленные наличием локальных и псевдолокальных колебаний.

Среди различных атомарных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах (а также в кристаллах типа  $\text{CaF}_2$ ) известен только один центр, дающий локальные колебания выше  $\omega_M$ . Это  $U$ -центр, представляющий собой отрицательный ион водорода или дейтерия, замещающий анион. Ввиду громадной разницы масс частота локальных колебаний симметрии  $F_{1u}$  этих центров весьма велика. Для  $H^-$ -центров она составляет в среднем  $2,5 \omega_M$ , для  $D^-$ -центров  $\sim 1,5 \omega_M$ . Первые попытки построения теории локальных колебаний  $U$ -центров предпринимались в рамках изотопической модели [546, 547, 549—551]. Однако при этом получались чрезмерно большие значения  $\omega_L$ . Далее были проведены расчеты с учетом изменения силовых постоянных, которые определялись, однако, из условия совпадения частоты с наблюдаемой [442, 552, 554]. Очевидным образом, связь  $H^-$  с окружением оказалась ослабленной. Последовательный расчет  $\omega_L$   $U$ -центров с квантовомеханическим вычислением силовых постоянных и учетом искажения решетки выполнен в [349, 350]. Таким способом удалось вычислить локальные частоты, хорошо согласующиеся с экспериментом (табл. 3.1).

Помимо  $U$ -центров высокочастотные локальные колебания дают также  $H_i^-$ -центры, возникающие при облучении ультрафиолетовым светом кристаллов, содержащих  $U$ -центры [701]. Частоты колебаний  $H_i^-$ -центров в 4—5 раз превышают  $\omega_M$ , причем в спектрах наблюдается тонкая структура.  $H_i^-$ -центр представляет собой смещенный в междоузлие ион  $H^-$ , который может находиться на различных расстояниях от вакансии, гасящей избыточный заряд. Такое многообразие центров и вызывает появление спектральной структуры. Частоты локальных колебаний  $H_i^-$ -центров в трех кристаллах также приведены в табл. 3.1 [701].

Если в кристалл с  $U$ -центрами введены чужеродные примесные катионы или анионы (например,  $\text{Cs}^+$  или  $I^-$  в  $\text{KCl}$ ), они имеют вероятность расположиться по сосед-

Таблица 3.1\*)

Частоты локальных колебаний  $U(H^-)$  и  $H\bar{I}$ -центров в некоторых кристаллах

Кристалл	Частоты, см <sup>-1</sup>	$U(H^-)$ -центр		$H\bar{I}$ -центр
	$\omega_M$	$\omega_L$ (эксп.)	$\omega_L$ (теор.)	$\omega_L$ (эксп.)
NaF	450	859	834	—
NaCl	257	563	570	—
NaBr	219	496	525	—
NaI	196	431	466	—
KCl	210	500	497	851
KBr	167	445	448	795
KI	135	384	391	721

\*) Изменение частоты  $U$ -центров приведены при 57° К для NaBr, KCl, KBr, в остальных случаях — при 100° К; частоты  $H\bar{I}$ -центров — при 20° К. Для  $U(D^-)$ -центров  $\omega_L$  примерно в  $\sqrt{2}$  раз меньше.

ству с  $H^-$ . В соответствии с понижением точечной симметрии происходит расщепление трехкратно вырожденной локальной частоты [702]. Например, примесный катион среди ближайших соседей  $H^-$  понижает симметрию от  $O_h$  до  $C_{4v}$ , а  $\omega_L$  расщепляется на две составляющие. Расположенный во второй координационной сфере примесный анион приводит к симметрии  $C_{2v}$  и полному снятию вырождения.

Важной характеристикой инфракрасных спектров  $U$ -центров является температурная зависимость ширины линии. Эксперимент показал [570, 703—705], что вплоть до очень низких температур ( $\sim 15^\circ\text{K}$ ) линия продолжает сужаться. При этом в широком интервале температур ширины линий как  $H^-$ , так и  $D^-$ -центров пропорциональны  $T^2$ . Такое поведение необычно с точки зрения обычных представлений об ангармоническом распаде локальных колебаний. Действительно, вероятность распада локального колебания на  $p$  кристаллических фононов, имеющих среднюю частоту  $\omega_L/p$ , пропорциональна выражению [706, 707]

$$\Gamma \sim \sum_{i_1 \dots i_p} |W_{L, i_1 \dots i_p}|^2 [(n_{i_1} + 1) \dots (n_{i_p} + 1) - n_{i_1} \dots n_{i_p}] \delta(\omega_L - \omega_{i_1} - \dots - \omega_{i_p}). \quad (3.77)$$

Здесь  $\omega_j$  — частоты кристаллических колебаний,  $n_j$  — числа заполнения соответствующих осцилляторов,  $W_{Lj_1 \dots j_p}$  — константы ангармонического взаимодействия  $(p+1)$ -го порядка. Отсюда видно, что вероятность распада, а, следовательно, и ширина линии при распадном механизме уширения становятся постоянными при  $kT \sim \hbar \omega_L / p$ . Для  $U$ -центров соответствующая температура  $\sim 100^\circ \text{K}$ , поэтому распадный механизм играет в уширении локального колебания  $U$ -центров, по всей видимости, незначительную роль. Действительно, для  $D$ -центров возможен распад с рождением двух фононов, но так как  $\omega_L \sim 1,5 \omega_M$ , «работающим» оказывается лишь высокочастотный участок кристаллических колебаний, где плотность состояний мала. В случае  $H$ -центра распад на два фонона запрещен, а для распада на три фонона имеют место те же ограничения, что и для  $D$ -центра.

Для обеих примесей возможен также процесс с уничтожением двух фононов и рождением третьего, причем

$$\Gamma \sim \sum_{i_1 j_1 i_2} |W_{L, i_1 j_1 i_2}|^2 [(n_{i_1} + 1)(n_{j_2} + 1)n_{i_3} - n_{i_1} n_{j_2} (n_{i_3} + 1)] \times \\ \times \delta(\omega_L - \omega_{i_1} - \omega_{j_2} + \omega_{i_3}). \quad (3.78)$$

Можно показать, что эти процессы вносят также малое уширение для  $U$ -центров.

Однако наряду с рассмотренными выше процессами имеется также «модуляционный» механизм уширения [541, 570], соответствующий упругому рассеянию фононов на локальном колебании. Ширина линии при этом механизме описывается (78), если  $j_1$  и  $j_2$  заменить на  $L$ . Тогда

$$\Gamma_{\text{мод}} \sim \sum_{l, l'} |W_{LLj}|^2 n_l (n_l + 1) \delta(\omega_l - \omega_{l'}). \quad (3.79)$$

Ширина  $\Gamma_{\text{мод}} \sim T^2$  при достаточно высоких температурах, а при  $T \rightarrow 0$  стремится к нулю, как  $T^7$ . Этот механизм позволяет объяснить наблюдаемые особенности поведения ширины линии  $U$ -центров [570].

Наряду с основной линией поглощения в спектрах  $U$ -центров по обе стороны от нее наблюдаются сателлиты. Появление этих линий вызвано ангармонической связью локального и кристаллических колебаний, благодаря которой одновременно с рождением кванта локаль-

ного колебания рождаются или уничтожаются кванты кристаллических колебаний [562—564, 566]. В процессе третьего порядка могут участвовать лишь фононы симметрий, содержащихся в  $[F_{1u}^2]_s = A_{1g} + E_g + F_{2g}$ . Следовательно, структура спутников позволяет изучать колебания, которые в процессе первого порядка не проявляются. Вследствие уменьшения силовой постоянной вблизи  $U$ -центра возмущаться должны низкочастотные четные колебания. Если фононный спектр кристалла содержит запретную щель, то она видна в спектре спутников. Так было, например, обнаружено полносимметричное локальное колебание  $U$ -центра в щели у  $KI$  [564, 708].

К ярко выраженным локальным колебаниям с частотами выше  $\omega_M$  в щелочно-галогидных кристаллах приводят еще примесные молекулы типа  $O_2^-$ ,  $S_2^-$ ,  $NO_2^-$  и т. д. Локальные колебания сводимы здесь генетически к внутримолекулярным степеням свободы.

Помимо  $U$ -центров методом инфракрасного поглощения было изучено большое число ионных кристаллов с различными примесями, приводящими к появлению щелевых локальных ( $\omega_{Lg}$ ) и псевдолокальных ( $\omega_r$ ) колебаний. Некоторые данные для колебаний симметрии  $F_{1u}$  собраны в табл. 3.2;  $\Gamma$  означает полуширину полосы.

Таблица 3.2

Частоты и полуширины щелевых локальных и псевдолокальных колебаний в некоторых кристаллах

Система	Щель	$\omega_{Lg}^*$ см <sup>-1</sup>	$\Gamma/\omega_{Lg}$	$\omega_r$ , см <sup>-1</sup>	$\Gamma/\omega_r$	Ссылка
NaCl — Ag <sup>+</sup>	—	—	—	53,1	0,19	[7]
NaCl — Cu <sup>+</sup>	—	—	—	23,7	0,06	[709]
KCl — Ag <sup>+</sup>	—	—	—	38,6	0,20	[710]
KBr — Li <sup>6</sup>	94—102	—	—	17,9	0,04	[605]
KBr — Li <sup>7</sup>	94—102	—	—	16,3	0,03	[605]
KBr — Ag <sup>+</sup>	94—102	—	—	33,5	0,25	[7]
KBr — Cl <sup>-</sup>	94—102	96	0,02	—	—	[7]
KI — Cl <sup>-</sup>	69,7—96,5	77	0,01	58;61;66	—	[528]
KI — Br <sup>-</sup>	69,7—96,5	73,8	—	—	—	[711]
KI — Cs <sup>+</sup>	69,7—96,5	83,5	0,01	56;66;67	—	[711]
KI — Tl <sup>+</sup>	69,7—96,5	—	—	—	0,05	[711]
KI — Na <sup>+</sup>	69,7—96,5	—	—	63,5	0,07	[711]
KI — Ag <sup>+</sup>	69,7—96,5	—	—	17,5	0,05	[710]

Наиболее удобен для исследования локальных колебаний в щели кристалл KI. Вследствие большой разницы масс можно приближенно считать, что в колебаниях с частотами вблизи потолка акустической зоны участвуют в основном ионы  $I^-$ , а вблизи дна оптической зоны — ионы  $K^+$ . Поэтому локальные частоты в щели можно получить либо введением легкого дефекта в анионную подрешетку ( $\omega_{Lg}$  выталкивается из акустической зоны), либо тяжелого дефекта в катионную подрешетку ( $\omega_{Lg}$  выпадает из оптической зоны). Данные табл. 3.2 в общих чертах соответствуют этому. Однако изотопическая модель здесь явно неудовлетворительна. Это видно хотя бы из близости значений  $\omega_{Lg}$  для  $Cl^-$  и  $Br^-$ , несмотря на большое различие масс. Для объяснения результатов в случае  $Cl^-$  приходится допускать значительное уменьшение константы взаимодействия ( $\sim 2,5$  раза).

При высоком разрешении линия  $77\text{ см}^{-1}$  в системе KI— $Cl^-$  расщепляется на две компоненты  $77,10$  и  $76,79\text{ см}^{-1}$  с соотношением интенсивностей 3:1, что отвечает естественному соотношению изотопов  $Cl^{35}$  и  $Cl^{37}$  [580]. Изотопический сдвиг линии ( $0,31\text{ см}^{-1}$ ) оказывается гораздо меньшим, чем его теоретическое значение ( $2,15\text{ см}^{-1}$ ) в изотопической модели. Учет изменения силовых постоянных несколько улучшает положение, но остающуюся разницу примерно в 5 раз следует, по-видимому, приписать ангармоническим эффектам [580].

Псевдолокальные колебания наблюдаются во всех случаях только в акустической зоне (наблюдениям в оптической зоне мешает фундаментальное поглощение), причем они могут возникать как у нижнего, так и верхнего края зоны. В последнем случае причины возникновения псевдолокальных колебаний не всегда ясны. Для KI— $Tl^+$  естественное объяснение заключается в усилении связи с соседями, но для примесей  $Cl^-$  и  $Br^-$  происходит ослабление связи. Возникновение низкочастотных псевдолокальных колебаний у примесей  $Ag^+$  и  $Cu^+$  обязано наряду с эффектом массы уменьшению силовых постоянных. Возникновение низкочастотного псевдолокального колебания в  $KBr$ —Li обусловлено необычайно значительным уменьшением силовых постоянных. По

[605] отношение  $\gamma'_1/\gamma_1$  составляет здесь  $\sim 0,006$ . Возможно также, что существенный вклад в положение псевдолокальных уровней дает ангармонизм. Теория псевдолокальных колебаний с учетом ангармонизма развита в работах [592, 572, 573, 602].

2. Комбинационное рассеяние света. Комбинационное рассеяние света на колебаниях решетки представляет собой процесс второго порядка по отношению к оператору взаимодействия света с кристаллом. Правила отбора здесь иные, чем для инфракрасного поглощения (см., например, работы [712—716] применительно к кристаллам). В решетках с центром инверсии в комбинационном рассеянии первого порядка активны только четные колебания. В чистом кристалле со светом взаимодействуют лишь предельные фононы с  $k=0$ . В кристаллах типа NaCl рассеяние первого порядка поэтому запрещено и наблюдается слабое рассеяние второго порядка, обладающее непрерывным спектром.

Дефекты нарушают трансляционную симметрию, благодаря чему возникает спектр первого порядка, в котором проявляются возмущенные четные колебания. Таким образом, изучение комбинационного рассеяния дает по сравнению с инфракрасным поглощением дополнительную информацию.

В спектрах чистых кристаллов типа NaCl наблюдается участок рассеяния, приписываемый спектру первого порядка [717—719]. Возможно, что его появление обусловлено наличием в кристалле вакансий [720].

Теория комбинационного рассеяния на примесных центрах развивалась в основном по двум направлениям. К первому направлению относятся работы [33, 347, 554, 615, 721—726], трактующие этот процесс как нерезонансное рассеяние (частота возбуждающего света существенно отличается от частот внутрицентровых переходов). Ко второму направлению относятся работы [671—673, 727—729] по резонансному рассеянию (частота падающего света лежит в полосе примесного поглощения). Оба подхода дают более или менее одинаковое частотное распределение рассеяния первого порядка, совпадающее (с точностью до множителей типа  $\omega^4$ ) с функциями частотного распределения квадрата смещений

атомов дефектной области в четных колебаниях. Существенное различие нерезонансного и резонансного случаев отражается в величине сечения рассеяния (оно заметно больше в резонансном случае), относительных интенсивностях рассеяния второго и первого порядка и поляризационных зависимостях спектра.

Эксперименты по комбинационному рассеянию на примесных центрах пока немногочисленны. В работах [730, 731] изучены спектры рассеяния KCl с примесями  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-*$ ). Во всех случаях наиболее интенсивная полоса наблюдается в области  $190\text{--}200\text{ см}^{-1}$ , которая интерпретируется как спектр первого порядка. Имеются повторения этой линии и ряд разностных и суммовых обертонов. Подробно было изучено рассеяние  $F$ -центрами в KCl и NaCl при возбуждении газовым лазером [732]. Наблюдаются широкие полосы, что указывает на отсутствие выраженных псевдолокальных или четных локальных колебаний. Теоретически спектр рассеяния  $F$ -центра был рассчитан как с точки зрения нерезонансной [615], так и резонансной теории [734]. Согласно с экспериментом неплохое.

Как теоретические оценки, так и результаты экспериментов указывают на то, что типичные ионы активаторов ( $\text{Tl}^+$ ) в щелочно-галогидных кристаллах без запретной щели в фононном спектре не вызывают четные локальные колебания.

**3. Неупругое рассеяние нейтронов.** Медленные нейтроны с дебройлевской длиной волны порядка межатомных расстояний в кристалле имеют энергию порядка  $0,1\text{ эв}$ , благодаря чему для них существенны процессы неупругого рассеяния на колебаниях решетки (а также других элементарных возбуждениях, например спиновых волнах). Измеряя изменение энергии и направления движения нейтрона, можно найти энергию и квазиимпульс фонона, на котором произошло рассеяние первого порядка.

Следовательно, изучение когерентного неупругого рассеяния нейтронов позволяет восстановить важнейшую динамическую характеристику идеального кристалла — закон дисперсии фононов. Некогерентное рассеяние,

---

\*) О примесных атомах в германии и кремнии см. [733].

возникающее в случаях, когда рассеивающие атомы обладают нескомпенсированным спином, позволяет в свою очередь найти функцию плотности фононных частот\*). Поскольку метод когерентного неупругого рассеяния позволяет изучать отдельные нормальные колебания, а не движение отдельных атомов, его возможности для исследования примесных кристаллов ограничены. Проблемы, изучаемые этим методом, можно свести к трем следующим.

а) Нормальные колебания идеальной решетки не являются таковыми для возмущенного кристалла. Однако при малой концентрации примесей можно говорить о переформированных фононах, если ввести сдвиг (концентрационный) частот и затухание, обусловленные рассеянием на дефектах [10, 591]. Измеряя закон  $\omega(\mathbf{k})$  и затухание для примесного и идеального кристалла и беря их разность, можно таким путем найти сдвиг  $\Delta\omega$  и затухание фононов. Такого рода эксперименты были выполнены, например, на меди, содержащей примесь золота [736]. Формулы для сдвига и времени жизни фонона при рассеянии на изотопическом дефекте имеют в первом порядке по концентрации дефектов  $c$  вид [735]

$$\Delta\omega_s(\mathbf{k}) = \frac{c}{2} \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \omega_s(\mathbf{k}) a(\omega), \quad (3.80)$$

$$\Gamma_s(\mathbf{k}, \omega) = c \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \omega_s(\mathbf{k}) b(\omega), \quad (3.81)$$

где  $a(\omega)$  и  $b(\omega)$  — соответственно действительная и мнимая части выражения

$$\left\{ 1 - \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \omega^2 \int \frac{\rho_0(\omega'^2)}{\omega^2 - \omega_0'^2} d\omega_0'^2 - \right. \\ \left. - i\pi \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \omega^2 \rho_0(\omega^2) \right\}^{-1}. \quad (3.82)$$

Здесь  $M$  и  $M'$  — массы замещенного атома и примеси,  $\rho_0(\omega^2)$  — функция распределения квадратов частот идеальной решетки. Из этих выражений видно, что при  $M' \gg M$  время жизни фононов  $\Gamma(\omega)$  имеет максимум

\*) Непосредственно из измерений для кубических решеток и косвенно — для прочих.

вблизи частоты псевдолокального колебания, тогда как  $\Delta\omega(\mathbf{k})$  обращается в этой точке в нуль. Сравнение результатов этих формул с экспериментом [736] дает хорошее согласие для максимальных величин  $\Delta\omega$  и  $\Gamma$ , но частотное поведение их передается довольно плохо. Можно указать две причины этих расхождений. Во-первых, следует учесть изменение силовых постоянных. Во-вторых, концентрация примесей в опыте была довольно большой, так что могут быть существенными члены  $\sim c^2$ .

б) Методом неупругого рассеяния нейтронов можно изучать также локальные колебания [736]. Например, исследованы Pd с примесями Ni [737] и Vd с междоузельными атомами водорода [738]. В принципе метод позволяет изучить пространственное затухание локальных колебаний.

в) Некогерентное неупругое рассеяние нейтронов позволяет восстановить частотный спектр разупорядоченной решетки. Такие измерения особенно интересны в свете общей теории энергетического спектра макроскопических систем без пространственной периодичности [507].

4. Эффект Мёссбауэра на примесном ядре. Эффект Мёссбауэра заключается в возможности излучательного  $\gamma$ -перехода в ядре атома кристалла с передачей импульса отдачи на весь кристалл, т. е. без рождения фононов. Возникающие спектральные полосы (линии) необычайно узки. С точки зрения динамики неидеальных решеток процесс представляет значительный интерес, так как он связан лишь с одним примесным ядром. Существенны следующие характеристики эффекта: вероятность его, доплеровский сдвиг второго порядка и сопутствующий однофононный спектр. Относительная вероятность линии Мёссбауэра в полном спектре дается величиной

$$f = e^{-\langle \kappa^2 l_0^2 \rangle} \quad (3.83)$$

где показатель экспоненты называется фактором Дебая — Валлера,  $\kappa$  — волновой вектор  $\gamma$ -кванта,  $l_0$  — координата примесного ядра. Температурное поведение  $f$  определяется среднеквадратичным смещением примеси, общее выражение которого дано формулой (43). Вследствие возмущающего действия дефекта изменяется и

температурное поведение  $f$ . Так, если эффект наблюдается на тяжелом ядре, внедренном в решетку из более легких атомов, на примеси будут усилены низкочастотные колебания. Это приведет к быстрому падению  $f$  с ростом температуры. Наоборот, при наличии локальных колебаний температурная зависимость  $f$  будет слабой. Если различие масс велико (т. е.  $M'/M \gg 1$  или  $M'/M \ll 1$ ), для описания зависимости  $f(T)$  можно использовать дебаевскую модель с эффективной температурой  $\theta_{\text{эфф}} = \left(\frac{M}{M'}\right) \theta_{\text{д}}$ , где  $\theta_{\text{д}}$  — дебаевская температура матрицы. Наиболее отчетливое подтверждение этих положений, развитых впервые в [590], получено в работах [739], где изучалось поведение  $f(T)$  для примесей  $\text{Sn}^{119}$  в ванадии, золоте, платине и таллии, причем применялась модель изотопического дефекта.

Ряд других измерений для случая примеси  $\text{Fe}^{57}$  в различных основаниях [740] указывает на наличие заметного изменения силовых постоянных, а также ангармонических поправок.

В целом измерение  $f(T)$  при сравнении с соответствующей теорией может дать полезную информацию о динамических свойствах дефекта. Однако она проявляется здесь в усредненном виде и не является поэтому столь полной, как, например, в случае инфракрасного поглощения. Большая информация должна содержаться в однофононном спектре, который, в принципе, всегда сопровождает мёссбауэровскую линию. Но его измерение наталкивается еще на большие экспериментальные трудности.

Доплеровский сдвиг второго порядка возникает от уменьшения массы ядра на  $\delta M' = E/c^2$  при излучении  $\gamma$ -кванта ( $E$  — энергия перехода). Линия сдвигается на величину изменения средней кинетической энергии активного ядра:

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_{\alpha} \left\langle \frac{p_{\alpha}^2(l_0)}{2(M' + \delta M')} - \frac{p_{\alpha}^2(l_0)}{2M'} \right\rangle \approx \\ &\approx - \sum_{\alpha} \frac{\delta M'}{2M'^2} \langle p_{\alpha}^2(l_0) \rangle = \frac{E}{2M'c^2} \sum_{\alpha} \langle p_{\alpha}^2(l_0) \rangle. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Величина  $\delta E$  дает, следовательно, информацию о среднеквадратичном импульсе примеси, причем

$$\sum_{\alpha} \langle p_{\alpha}^2(l_0) \rangle = \frac{\hbar M'}{2} \sum_{j, \alpha} \omega_j |B_{\alpha}(l_0; j)|^2 \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_j}{2kT}. \quad (3.85)$$

При высоких температурах разложение (85) в ряд имеет вид

$$3kTM' + \frac{\hbar^2}{12kT} M' \sum_{j, \alpha} |B_{\alpha}(l_0; j)|^2 \omega_j^2 + \dots \quad (3.86)$$

Сумма во втором члене может быть написана как  $\sum_{\alpha} D_{\alpha\alpha}(l_0, l_0)$ , где  $D$  — динамическая матрица кристалла с примесью. Таким образом, квантовая поправка  $\sim T^{-1}$  дает возможность прямо измерить константы связи примесного ядра. Но наряду с рассматриваемым сдвигом имеется также так называемый химический, или изомерный, сдвиг. Методы разделения этих сдвигов и основные результаты для динамики примесей, полученные этим способом, рассмотрены в [10].

До настоящего времени эффект Мёссбауэра вопреки ожиданиям не дал принципиально новых результатов в динамике решетки. Однако само развитие теории колебаний неидеальных кристаллов было в значительной степени стимулировано этим эффектом.

**5. Теплоемкость примесных кристаллов.** Теплоемкость решетки определяется выражением

$$C_V(T) = 3Nk \int d\omega \rho(\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \left( \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^{-2}. \quad (3.87)$$

Влияние дефектов на эту величину происходит от изменений в функции плотности состояний  $\rho(\omega)$ . Высокочастотные локальные или псевдолокальные колебания не приводят к существенным изменениям  $C_V(T)$ . Действительно, при низких температурах вклад этих колебаний экспоненциально мал, а при высоких температурах  $C_V \rightarrow 3Nk$ , т. е. вообще не зависит от строения решетки. С другой стороны, низкочастотные псевдолокальные колебания благодаря появлению максимума в  $\rho(\omega)$  могут очень сильно изменить теплоемкость при низких температурах. Расчеты [603] и эксперименты [10] показывают, что уже небольшие (2—3%) концент-

рации примесей меняют теплоемкость при определенной температуре почти в 2 раза.

**6. Фононная теплопроводность.** Перенос тепла в диэлектриках обусловлен движением фононов. В металлах и полупроводниках при низких температурах фононная компонента теплопроводности также дает ощутимый вклад.

В идеальном гармоническом кристалле с периодическими граничными условиями теплопроводность бесконечна, так как фононы не взаимодействуют и не рассеиваются. В реальных кристаллах имеются три основных механизма теплосопrotivления [741, 742]: ангармоническое взаимодействие фононов, рассеяние на дефектах, рассеяние на границах кристалла. Обычно считают, что вклад различных типов рассеяния в полном сечении аддитивен. Третий механизм играет роль только при очень низких температурах, когда возбуждены в основном фононы с длиной волны, сравнимой с размерами кристалла, при этом коэффициент теплопроводности  $K(T) \sim T^3$ . В свою очередь первый механизм играет роль только при достаточно высоких температурах, поскольку к теплосопrotivлению приводят лишь ангармонические взаимодействия, сопровождающиеся пайерлсовскими процессами переброса. Эти процессы дают  $K(T) \sim T^{-1}$ . Таким образом, в бездефектном кристалле теплопроводность  $K(T)$  должна иметь максимум в области низких температур ( $\sim 5\text{--}10^\circ\text{K}$ ), когда процессы рассеяния на границах еще несущественны, а фононофононное взаимодействие «выморожено». Именно в этой области больших значений  $K(T)$  наиболее существенно рассеяние фононов на дефектах.

Обычно для кристаллов используют формулу, аналогичную коэффициенту теплопроводности газов. Для кубического кристалла

$$K(T) = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{k}, s} C(\mathbf{k}, s) \tau(\mathbf{k}, s) v^2(\mathbf{k}, s), \quad (3.88)$$

где  $C$  — теплоемкость на один фонон,  $v$  — групповая скорость фонона,  $\tau(\mathbf{k}, s)$  — время релаксации\*).

\*) Это время, за которое число фононов с заданными  $\mathbf{k}$  и  $s$  уменьшается в результате рассеяния в  $e$  раз.

Задача сводится, тем самым, к определению времен релаксации для различных типов рассеяния. В теории Каллавэя [742], наиболее часто используемой при интерпретации эксперимента, обратное время релаксации дается выражением

$$\tau^{-1}(\omega) = (B_1 e^{-\theta} \lambda^{1aT} + B_2) T^3 \omega^2 + A \omega^4 + \frac{v}{L}, \quad (3.89)$$

где три слагаемых отвечают ангармоническому, дефектному и поверхностному рассеянию соответственно,  $B_1$  и  $B_2$  — постоянные, характеризующие идеальную решетку,  $L$  — порядка минимального линейного размера кристалла,  $v$  — скорость звука,  $a$  — постоянная порядка 1. Член  $A \omega^4$ , обусловленный рассеянием на дефектах, получен в первом борновском приближении, константа  $A$  зависит от характера дефектов. При рассеянии на изотопах

$$A = \frac{V}{4\pi v} \sum_i c_i \left(1 - \frac{M_i}{\bar{M}}\right)^2, \quad (3.90)$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки,  $c_i$  — относительная концентрация изотопов  $i$ -го типа,  $M_i$  — их масса,  $\bar{M}$  — средняя масса.

Однако такой подход может быть применен только в том случае, когда различие масс является действительно малым. Если оно значительно, необходимо суммировать все порядки теории возмущений. При этом оказываются учтенными эффекты, обусловленные модификацией колебаний на примеси. В случае тяжелого изотопического дефекта член в  $\tau^{-1}$ , отвечающий рассеянию на примесях, в первом порядке по концентрации

$$c \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \omega \operatorname{Im} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \omega^2 \int \frac{\rho_0(\omega_0^2)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega_0^2 - \right. \\ \left. - i\pi \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \omega^2 \rho_0(\omega^2) \right\}^{-1}. \quad (3.91)$$

Эта формула была получена как методами теории рассеяния [593, 743, 744], так и на основании общей теории необратимых процессов [10, 745]. При  $|M - M'| \ll M$  в области малых частот, где  $\rho_0(\omega^2) \sim \omega$ , (91) переходит в (89).

При большом различии масс ( $M' \gg M$ ) зависимость  $\tau^{-1}(\omega)$  носит существенно резонансный характер: на де-

фекте наиболее сильно рассеиваются фононы с частотами, близкими к псевдолокальной частоте. Следствием резонансного рассеяния является «задержка» фононов на дефекте, что должно приводить к падению теплопроводности при температуре  $T_0$ . Она определена требованием, что подынтегральное выражение в (86) имеет для  $T_0$  максимум при  $\omega = \omega_r$ . В дебаевской модели  $T_0 \approx \hbar \omega_r / 3,83 k$ .

Учет изменения силовых постоянных представляет в этой проблеме сложную задачу. Приближенные выражения для  $\tau^{-1}$  получены в [593]. Величина  $\tau^{-1}$  теперь разбивается на сумму процессов рассеяния на колебаниях разных симметрий. Рассеяние на  $A_{1g^-}$ ,  $E_g^-$ ,  $F_{1u^-}$ -колебаниях отвечает  $s$ -,  $d$ -,  $p$ - и т. д. типам рассеяния на сферически-симметричном потенциале в методе парциальных волн. Каждое из них может приводить к резонансным эффектам.

Таким образом, в результате рассеяния фононов на примесях на кривой  $K(T)$  должна появляться «впадина» в узком температурном интервале (как правило, справа от максимума). Если известны  $\tau^{-1}(\omega)$  для всех типов рассеяния, то сравнение с экспериментом позволяет найти силовые постоянные, частоты псевдолокальных колебаний и т. д. В процессе теплопроводности участвуют как четные, так и нечетные колебания, т. е. соответствующие измерения дополняют информацию, получаемую с помощью инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Это имеет еще одну интересную сторону. Если псевдолокальное колебание имеет малую ширину, рассеиваться на примеси будет малая доля из общего числа фононов. По этой причине очень узкие псевдолокальные колебания, наблюдаемые в инфракрасном поглощении, в теплопроводности наблюдаться не будут. Наоборот, в теплопроводности легко обнаруживаются широкие псевдолокальные колебания, которые в инфракрасных спектрах наблюдать не удастся.

Было выполнено большое число экспериментов по исследованию обусловленных примесями резонансных эффектов в теплопроводности щелочно-галогидных кристаллов [746]. Перечислим основные результаты.

а) Тяжелые дефекты. Сюда относятся, например, примеси  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Rb}^+$  в  $\text{KCl}$ . Все они вызывают

впадину на кривой  $K(T)$  в области 20—50 °К, причем ее положение ( $T_0$ ) смещается в сторону меньших температур с ростом массы примеси. Все кривые описываются достаточно хорошо формулой (91) для изотопического дефекта. Это указывает на то, что рассеяние происходит на колебаниях типа  $F_{1u}$ , а остальные типы рассеяния дают малый вклад.

б) Слабо связанные примеси. Сюда относятся, например, системы  $KBr-Li^+$ ,  $KCl-Ag^+$ ,  $NaCl-Cu^+$ ,  $KCl-H^-$ , дающие низкочастотные полосы в инфракрасных спектрах. На кривой  $K(T)$  опять имеется впадина, но частота фононов, участвующих в резонансном рассеянии, оказывается в среднем в 1,6 раза больше наблюдаемой в инфракрасных спектрах. Кроме того, на теплопроводность не оказывает никакого влияния изотопический состав примесей. Все это указывает на рассеяние на четных колебаниях. Действительно, как указывалось в § 3, слабо связанные с кристаллом дефекты дают низкочастотные псевдолокальные колебания симметрии  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и т. д. Вычисление  $\tau^{-1}$  [610] показывает, что основную роль во всех случаях играет рассеяние на  $E_g$ -колебаниях.

в) Очень интересные особенности в  $K(T)$  появляются в случае атомарных примесей, расположенных вне узла решетки (§ 3 гл. 4) и способных совершать туннельные переходы между эквивалентными минимумами, а также молекулярных примесей, совершающих либрационное движение. Примерами могут служить системы  $KCl-Li^+$  [747] и  $RbCl-(CN)^-$  [617]. При очень низких температурах ( $\sim 1$  °К) для них наблюдается резкое отклонение от закона  $K(T) \sim T^3$ . По порядку величины такие температуры согласуются с величиной туннельного расщепления основного колебательного состояния. Поэтому можно думать, что наблюдаемые особенности в  $K(T)$  обусловлены процессами неупругого рассеяния фононов на состояниях туннелирования [746].

Наряду с рассмотренными в этом параграфе процессами имеется еще ряд явлений, в которых проявляется динамика возмущенного кристалла: электропроводность металлов при низких температурах [10, 748], спин-решеточная релаксация [749—751], туннельные характеристики сверхпроводника [752] и т. д.

## АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

### § 1. Адиабатический потенциал и искажение решетки

Выясним теперь, как изменяется энергия примеси в решетке, если ионы не закреплены в своих равновесных положениях  $R_g^0$ , отвечающих идеальной решетке, а смещаются из них на  $q_g$ . Оператор  $(H_q - H_0)$  в уравнении (2.63) описывает изменение взаимодействия примеси с остальным кристаллом, обусловленное смещениями ионов. Энергия примеси в решетке для конфигурации ионов  $R_g$  дается выражением

$$W(R^0, q) = \int \Psi^*(x) H_q \Psi(x) dx. \quad (4.1)$$

Одноэлектронные функции в  $\Psi(x)$  предполагаются центрированными на точках  $R_g = R_g^0 + q_g$ , а их вид (для неортогональных  $\psi_g$ ) относительно своего ядра — таким же, как при конфигурации  $R_g^0$ . Тогда (1) принимает вид

$$W(R^0, q) = W_0 + \sum_g W_1^{0g}(R^0, q), \quad (4.2)$$

где  $W_1$  дано (2.38), с одноэлектронными функциями, центрированными в точках  $R_g$ . Индекс  $(0g)$  указывает на взаимодействие примеси с ионом  $g$ . Формула (2) отвечает учету по теории возмущений энергетического эффекта от деформации волновых функций вокруг своих ядер при их смещениях. Энергия взаимодействия ионов содержит  $S$ -энергию и энергию Ван-дер-Ваальса  $W_B$  (см. (2.83)). Относительно (2) это означает, что для каждой конфигурации ионов одноэлектронные функции ортогонализуются заново и приближенно учитывается изменение в деформации электронных оболочек вокруг своего ядра, вызванное неточечными взаимодействиями.

Поскольку в (2) деформирующее влияние поля точечной решетки на волновые функции считается для  $(R_g)$  таким же, как для  $(R_g^0)$ , то в  $W_1$  для конфигураций

$(R_g) \neq (R_g^0)$  следует дополнительно включить соответствующую поправку второго порядка, так называемую ион-дипольную энергию

$$W'_{ID} = -\frac{e^2}{2} \beta_0 \left[ \sum_g \frac{e_g \cos \theta_g}{eR_g^2} \right]^2. \quad (4.3)$$

Здесь  $\theta_g$  — угол между  $R_g$  и осью  $z$ , а величина в скобках, обусловленная смещенными из  $(R_g^0)$  точечными ионами, — напряженность поля, в котором находится примесь с поляризуемостью  $\beta_0$ .

Энергия взаимодействия примеси с остальным кристаллом в гармоническом приближении получается разложением (2) в ряд по степеням  $(q_0 - q_g)$  до квадратных членов включительно\*):

$$W_1(R^0, q) = W_1(R^0) + \sum_g [F'_{0g} q_g + D_{0g} (q_0 - q_g)^2]. \quad (4.4)$$

Здесь

$$F'_{0g} = \left[ -\frac{e_0 e_g}{(R_g^0)^2} + \frac{\partial (W_1 - W_M)^{0g}}{\partial R_g} \Big|_{q=0} \right] \frac{R_g^0}{R_g}, \quad (4.5)$$

$$D_{0g} = \frac{3 \cos^2 \varphi_g - 1}{2 (R_g^0)^3} \varepsilon_0 \varepsilon_g + \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{R_g^0} \frac{\partial (W_1 - W_M)^{0g}}{\partial R_g} + \left[ \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0g}}{\partial R_g^2} - \frac{1}{R_g^0} \frac{\partial (W_1 - W_M)^{0g}}{\partial R_g} \right] \cos^2 \varphi_g \right\}_{q=0}, \quad (4.6)$$

причем  $\varphi_g$  — угол между  $(R_g^0)$  и  $q_g$ , а из  $W_1$  выделены маделунговские взаимодействия.

Энергия примеси в колеблющейся решетке для конфигураций ионов, мало отличающихся от  $(R_g^0)$ , дана выражением (см. (2) и (4))

$$W(R^0, q) = W_0 + W_1(R^0, q) = W(R^0) + W_1(q). \quad (4.7)$$

Чтобы прийти к адиабатическому потенциалу примесного центра, к (7) следует добавить слагаемые типа  $W_1(q)$ , с заменой индексов  $0 \rightarrow g$  и  $g \rightarrow h$ , описывающие изменения энергий взаимодействия ионов основания при их смещениях. Постоянные члены, не зависящие от при-

\* В решетках с центральной симметрией  $(R_{-g}^0 = -R_g^0)$  член со сдвигом самой примеси выпадает.

меси или колебаний, можно из адиабатического потенциала опустить.

Таким образом, адиабатический потенциал примесного центра будет складываться из  $W(R^0)$  и суммы членов типа  $W_1(q)$  для всех пар ионов. При этом линейный по  $q$  член может быть записан в виде  $\sum_g q_g \sum_h F'_{gh}$ .

Заметим, что аналогичная  $F'_{hg}$  величина для идеального кристалла  $F'_{hg}(0)$ , отличающаяся от  $F'_{hg}$  наличием в нулевом узле примеси, в силу равновесности конфигурации  $(R_g^0)$  удовлетворяет условию

$$\sum_h F'_{hg}(0) = 0. \quad (4.8)$$

Но

$$F'_{hg} = F'_{hg}(0) + F'_{0g} - F'_{0g}(0), \quad (4.9)$$

так что для линейного по смещениям члена в адиабатическом потенциале получается выражение

$$\sum_g [F'_{0g} - F'_{0g}(0)] q_g = \sum_g F_g q_g. \quad (4.10)$$

При замене иона основания на примесь, следовательно, появляются нескомпенсированные при конфигурации  $(R_g^0)$  силы, действующие со стороны примеси на остальные ионы. Они вызваны различием во взаимодействии примеси и замещенного иона (в  $F'_{0g}(0)$  индекс 0 отвечает замещенному иону) с данным окружением. Вследствие динамической связи ионов эти силы передаются на более далекие участки кристалла, даже если  $F'_{0g} \neq 0$  только для ближайших соседей примеси.

В итоге для адиабатического потенциала примесного центра имеем

$$I(q) = W(R^0) + \sum_g F_g q_g + \frac{1}{2} \sum_{g,h} D_{gh}(q_g - q_h), \quad (4.11)$$

где

$$F_g = \left\{ \frac{e_g(e_+ - e_0)}{(R_g^0)^2} + \left[ \frac{\partial (W_1 - W_M)^{0g}}{\partial R_g} - \frac{\partial (W_1 - W_M)^{-g}}{\partial R_g} \right] \right\} \frac{R_g^0}{R_g} \quad (4.12)$$

и

$$D_{gh} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{R_{gh}^0} \left. \frac{\partial W_1^{gh}}{\partial R_{gh}} \right|_0 + \left[ \left. \frac{\partial^2 W_1^{gh}}{\partial R_{gh}^2} \right|_0 - \frac{1}{R_{gh}^0} \left. \frac{\partial W_1^{gh}}{\partial R_{gh}} \right|_0 \right] \cos^2 \varphi_{gh} \right\}, \quad (4.13)$$

причем  $\varphi_{gh}$  — угол между  $(R_g^0 - R_h^0)$  и  $(q_g - q_h)$ .

Перейдем путем преобразования

$$q_{\alpha g} = \sum_j B_{\alpha}(g|j) y_j \quad (4.14)$$

от приведенных смещений ионов ( $M_0$  будет означать массу примеси, для простоты здесь и в дальнейшем мы будем писать  $B$  вместо  $\bar{B}$ ) к нормальным координатам колебаний решетки с дефектом  $y_j$ . Матрица этого преобразования (ср. (3.6)) удовлетворяет условию

$$\begin{cases} \sum_{\alpha, g} B_{\alpha}(g|j) B_{\alpha}(g|j') = \delta_{jj'}, \\ \sum_j B_{\alpha}(g|j) B_{\beta}(h|j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{gh}, \end{cases} \quad (4.15)$$

так что

$$y_j = \sum_{\alpha, g} B_{\alpha}(g|j) q_{\alpha g}. \quad (4.16)$$

При подстановке (14) в (11) должны выполняться соотношения

$$\sum_{\alpha, \beta} \sum_{g, h} D_{gh}^{\alpha\beta} B_{\alpha}(g|j) \left[ \frac{B_{\alpha}(g|j')}{M_g} - \frac{B_{\beta}(h|j')}{(M_g M_h)^{1/2}} \right] = 0, \quad j \neq j' \quad (4.17)$$

и

$$\sum_{\alpha, \beta} \sum_{g, h} D_{gh}^{\alpha\beta} M_g^{-1} B_{\alpha}(g|j) B_{\alpha}(g|j) = D_j^{(1)}, \quad (4.18)$$

$$\sum_{\alpha, \beta} \sum_{g, h} D_{gh}^{\alpha\beta} (M_g M_h)^{-1/2} B_{\alpha}(g|j) B_{\beta}(h|j) = D_j^{(2)}.$$

Используя очевидное свойство  $D_{gh}^{\alpha\beta} = D_{hg}^{\beta\alpha}$  и (17), (18), можно адиабатический потенциал (11) представить через нормальные координаты в виде

$$I(y) = W(R^0) + \sum_{\alpha, g} \frac{F_{\alpha g}}{\sqrt{M_g}} \sum_j B_{\alpha}(g|j) y_j + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 y_j^2. \quad (4.19)$$

Для циклической частоты  $j$ -го колебания ( $\omega_j$ ) имеем формулу

$$\omega_j^2 = 2(D_j^{(1)} - D_j^{(2)}) = 2 \sum_{\alpha, \beta} \sum_{g, h} D_{gh}^{\alpha\beta} M_g^{-1} B_\alpha(g|j) - (M_g M_h)^{-1} {}^2 B_\beta(h|j) | B_\alpha(g|j). \quad (4.20)$$

Все три члена в (19) зависят от электронного состояния примеси.

Потенциальная энергия ядер (19) ввиду наличия линейного по  $y_j$  члена минимальна не при  $y_j=0$ , как для идеального кристалла, а при некоторых  $y_{j0} \neq 0$ . Это означает, что примесь вызывает сдвиг равновесных положений окружающих ионов. Возникает искажение решетки.

Условие минимума (19) дает

$$y_{j0} = - \frac{1}{\omega_j^2} \sum_{\alpha g} \frac{F_{\alpha g}}{V M_g} B_\alpha(g|j), \quad (4.21)$$

а для адиабатического потенциала можно написать

$$I(y) = I(y_{j0}) + \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 (y_j - y_{j0})^2, \quad (4.22)$$

$$I(y_{j0}) = W(R^0) - \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 y_{j0}^2. \quad (4.23)$$

Второй член в (23) определяет выигрыш в энергии, достигаемый вследствие принятия ионами новых равновесных положений, даваемых  $(R_g^0 + q_g^0)$ . Переходя в (21) с учетом (16) обратно к обычным смещениям, находим

$$q_{\alpha g}^0 = - \sum_{\beta, h} \frac{F_{\beta h}}{V M_g M_h} \sum_j \frac{B_\alpha(g|j) B_\beta(h|j)}{\omega_j^2}. \quad (4.24)$$

Искажение решетки примесью определяется, следовательно, добавочной силой  $F_{\beta h}$ , «жесткостью» решетки, характеризуемой  $\omega_j^2$  и, естественно, симметрией задачи. Стоящую в (24) сумму по  $j$  можно назвать «статической» функцией Грина (ср. с (3.8) при  $\omega=0$ ).

Уравнение движения ядер (2.5), записанное в нормальных координатах  $y_j$  с учетом (22) приобретает вид

$$\left\{ I(y_{j0}) + \frac{1}{2} \sum_j \left[ \omega_j^2 (y_j - y_{j0})^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} \right] \right\} \chi(y) = E \chi(y). \quad (4.25)$$

Это — уравнение Шредингера для  $3(N-2)$  ( $N$  — число ядер кристалла) независимых гармонических осцилляторов\*) с равновесными значениями координат  $y_{j0}$ , частотами  $\omega_j$  и началом отсчета энергии  $I(y_{j0})$ . Все эти величины зависят от электронного состояния примеси ( $l$ ).

Собственные значения и собственные функции (25) имеют вид

$$E_{l,n} = I_l(y_{j0}) + \sum_j \hbar \omega_j^{(l)} \left( n_j + \frac{1}{2} \right), \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \chi_{l,n}(y) &= \prod_j \chi_{n_j}(y_j - y_{j0}^{(l)}) = \\ &= \prod_j A_{n_j} \exp \left[ -\frac{\omega_j^{(l)}}{2\hbar} (y_j - y_{j0}^{(l)})^2 \right] H_{n_j} \left\{ \sqrt{\frac{\omega_j^{(l)}}{\hbar}} (y_j - y_{j0}^{(l)}) \right\}, \end{aligned} \quad (4.27)$$

где  $n$  — индекс колебательного состояния,  $n_j$  — колебательные квантовые числа,  $H_{n_j}$  — полиномы Чебышева — Эрмита степени  $n_j$ ,  $A_{n_j}$  — нормирующий множитель.

Изменение энергии кристалла вследствие замещения одного из его ионов примесью складывается из разности энергий этих ионов в кристалле и выигрыша энергии вследствие искажения решетки

$$W_n(R^0) - W_n(R^0) - \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 y_{j0}^2.$$

Энергия замещения, необходимая для замены иона основания на примесь, получается вычитанием отсюда разности внутренних энергий соответствующих свободных ионов. Вследствие различия волновых функций ионов в кристалле и свободном состоянии разности  $\Delta W_{n0}$  и  $\Delta W_{n0}$  не равны нулю, но обычно величиной  $\Delta W_{n0} - \Delta W_{n0}$  пренебрегают.

Тогда энергия замещения равна

$$E_z = W_{n1}(R^0) - W_{n1}(R^0) - \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 y_{j0}^2, \quad (4.28)$$

\*) Если выделить степени свободы, отвечающие трансляциям и вращениям кристалла как целого.

где  $W_1$  — полная энергия взаимодействия соответствующего иона с остальным кристаллом. Если  $E_a > 0$ , замещение чисто энергетически невыгодно, при  $E_a < 0$  оно выгодно.

Нередко примесный центр является ассоциатом из нескольких одиночных дефектов. Энергию связи подобного центра можно определить как разность энергии образования сложного центра и суммы энергий образования соответствующих одиночных дефектов на бесконечном расстоянии друг от друга в решетке. Например, в случае двойного ассоциата

$$\Delta E_{\text{св}} = E_a(1+2) - [E_a(1) + E_a(2)]. \quad (4.29)$$

При определенной концентрации дефектов каждого сорта в решетке наличие  $\Delta E_{\text{св}} > 0$  или  $< 0$  будет соответственно уменьшать или увеличивать число ассоциатов по сравнению с чисто статистическим их числом.

## § 2. Симметрия колебаний, взаимодействующих с электронами примеси

Рассмотрим симметрию искажения решетки вокруг примеси в определенном электронном состоянии. С этим тесно связан вопрос об изменении равновесной конфигурации ядер по колебаниям различных симметрий после фотоперехода в примеси. Назовем взаимодействующими с электронным переходом в примеси такие колебания, которым соответствуют изменения в двух последних членах адиабатического потенциала (19) с изменением электронного состояния. В сечениях конфигурационного пространства по соответствующим колебательным координатам разность адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний не является постоянной. Наиболее сильно взаимодействуют с электронным переходом колебания, по которым изменяется положение минимума адиабатического потенциала ( $\Delta y_{j0} \neq 0$ ). Квадратичный эффект, заключающийся в изменении частот колебаний и смешивании их координат, играет также немаловажную роль в электронно-колебательных переходах. Квадратичный по  $y_j$  член в (19) инвариантен относительно преобразования симметрии центра. Поэтому для квадратичного эффекта не следуют какие-либо

правила отбора относительно симметрии колебаний. В этом смысле все колебания взаимодействуют с электронным переходом. Поэтому, говоря в дальнейшем о колебаниях, взаимодействующих с электронным переходом, мы будем иметь в виду наличие линейного электрон-фононного взаимодействия.

Найдем симметрию колебаний  $y_j$ , для которых линейный член в адиабатическом потенциале

$$\sum_{\alpha, g} F_{\alpha g} M_g^{-1/2} \sum_j B_{\alpha}(g|j) y_j \quad (4.30)$$

при заданной симметрии  $\Gamma_{\alpha}$  электронного состояния примеси не равен нулю. Исследование проведем в терминах точечной группы симметрии центра ( $\Gamma$  — ее неприводимые представления), получаемой без учета искажения решетки. Поскольку для нас существенны здесь только свойства точечной симметрии  $y_j$ , мы будем вместо индекса  $j$  указывать только тип точечной симметрии  $\mu$ .

Структура электронного интеграла, стоящего в (30), следующая:

$$\int \psi_{l'}^*(r) \frac{\partial H_g}{\partial y_{\mu}} \Big|_0 \psi_l(r) d\tau. \quad (4.31)$$

Здесь  $\psi_l(r)$  — компоненты волновых функций оптических электронов (электрона) примеси в, вообще говоря,  $t$ -кратно ( $l, l'=1, \dots, t$ ) орбитально вырожденном состоянии  $\Gamma_{\alpha}$ . Электронные плотности замкнутых оболочек примеси и член, отвечающий  $F'_{0g}(0)$  в (10), преобразуются по тождественному представлению  $\Gamma_{1g}$  и имеют значение только для полносимметричных колебаний. Изучение (31) дает полные правила отбора. Интегрирование по координатам остальных электронов в (31)

можно считать выполненным, а  $\frac{\partial}{\partial y_{\mu}} = \sum_{\alpha, g} B_{\alpha}(g|\mu) \frac{\partial}{\partial q_{\alpha g}}$ .

При написании (30) предполагается, что используются правильные линейные комбинации вырожденных электронных функций относительно  $H_g$ , чтобы обеспечить диагональность по электронным индексам адиабатического потенциала.

Произведение вырожденных функций  $\psi_{l'}^* \psi_l$  преобразуется при операциях симметрии как симметричное

прямое произведение  $\Gamma_{ei}$  на самое себя  $[\Gamma_{ei}^2]_s$  \*). Величина  $\frac{\partial H_q}{\partial y_{\mu i}}$ , являющаяся функцией электронных координат, преобразуется как неприводимое представление  $\Gamma_{\mu}$ , по которому преобразуется  $y_{\mu}$  в пространстве координат ядер. В этом легко убедиться, записав оператор взаимодействия электронов с колебаниями из (30) в виде

$$\Lambda = \sum_{i,\mu} V_{\mu i} y_{\mu i} \quad (4.32)$$

(где  $V_{\mu i} = \left. \frac{\partial H_q}{\partial y_{\mu i}} \right|_0$ , а  $i$  различает строки вырожденных представлений) и привлекая требование инвариантности энергии системы при операциях симметрии.

Возвращаясь к (31), заключаем, что этот матричный элемент не равен нулю при условии, что представление

$$[\Gamma_{ei}^2]_s \times \Gamma_{\mu}, \quad (4.33)$$

по которому преобразуется подынтегральное выражение, содержит тождественное неприводимое представление  $\Gamma_{1g}$ . Или, другими словами,  $[\Gamma_{ei}^2]_s$  должно содержать  $\Gamma_{\mu}$ . Раскладывая  $[\Gamma_{ei}^2]_s$  на неприводимые составляющие, можно сразу найти, какой симметрией обладают колебания, с которыми связано изменение равновесных положений ионов.

Поскольку  $[\Gamma_{ei}^2]_s$  содержит только четные представления (в точечных группах с инверсией), сдвиги равновесных положений ионов, вызываемые примесью, обладают центральной симметрией. В случае невырожденного (основного) состояния  $[\Gamma_{ei}^2] = \Gamma_{1g}$  и искажение решетки полностью симметрично. В этом смысле (линейный эффект) в невырожденных состояниях примесь взаимодействует только с полностью симметричными колебаниями. Заметим, что для центров с группой  $D_{2h}$  и более

\*) В случае, когда  $\psi_i$  не могут быть выбраны действительными, например в присутствии магнитного поля, матричный элемент некоторого оператора возмущения симметрии  $\Gamma_{\mu}$  может иметь и антисимметричную часть. Правило отбора для последней, аналогичное (33), имеет вид  $[\Gamma_{ei}^2]_a \times \Gamma_{\mu} \in \Gamma_{1g}$ , где  $[\Gamma_{ei}^2]_a$  — антисимметричное произведение представления на самого себя.

низкосимметричных искажение решетки полносимметрично независимо от электронного состояния, так как у этих групп имеются только одномерные неприводимые представления. Разумеется, крамерово вырождение сохраняется.

В орбитально вырожденном электронном состоянии ( $t > 1$ ) разложение  $[\Gamma_{el}^2]_s$  содержит наряду с  $\Gamma_{1g}$  неполносимметричные представления. Следовательно, на полносимметричное искажение решетки здесь налагаются несимметричные сдвиги равновесных положений ионов. В результате понижается симметрия поля, действующего на примесь, и имеет место соответствующее расщепление адиабатического потенциала. Этот результат аналогичен так называемому эффекту Яна — Теллера [361] в физике многоатомных молекул.

Таким образом, если переход в примеси происходит между двумя орбитально невырожденными электронными состояниями, то тепловыделение в электронно-колебательных переходах определяется в подавляющей степени полносимметричными колебаниями. При переходе в орбитально вырожденные состояния возбуждаются и неполносимметричные осцилляторы. Если у центра имеется два достаточно близко расположенных электронных уровня симметрий  $\Gamma_{el}$  и  $\Gamma'_{el}$ , то под действием колебаний они могут «смешиваться». Это так называемый псевдоэффект Яна — Теллера. Правилom отбора в этом случае служит наличие  $\Gamma_{1g}$  в разложении представления  $\Gamma_{el} \times \Gamma_{\mu} \times \Gamma'_{el}$ . Если  $\Gamma_{el}$  и  $\Gamma'_{el}$  обладают противоположной четностью, активные колебания нечетны.

### § 3. Колебательная нестабильность примесных центров

Сказанное в предыдущем параграфе относительно искажения решетки справедливо, если кристалл с дефектом динамически стабилен. Это означает, что в гармоническом приближении квадраты частот всех нормальных колебаний должны быть положительными, т. е. квадратичный член в (19) должен быть положительно определенным.

Если же введение примеси в кристалл изменяет силы связи таким образом, что квадрат частоты неко-

того колебания становится отрицательным, это означает неустойчивость решетки около примесного центра по данному колебанию. Локализация эффекта около примесного центра следует из того, что подобная ситуация отвечает возникновению локального колебания с мнимой частотой. При учете ангармонизма вместо неустойчивости решетки должно получиться ее искажение. Оно, вообще говоря, несимметрично. Исследуем подобную колебательную неустойчивость подробнее [412].

В классическом пределе, аналогично (3.39), легко переписать корреляционную функцию (3.38) при совпадающих временах в виде

$$\langle q_{\alpha sg} q_{\beta s' g'} \rangle = kT \mathfrak{G}_{\alpha\beta} (ss'; 0), \quad (4.34)$$

где  $\mathfrak{G}$  — функция Грина неидеальной решетки (нам требуется лишь значение ее при  $\omega=0$ ):

$$\mathfrak{G}_{\alpha\beta} (ss'; 0) = \sum_j \frac{B_{\alpha}(sg | j) B_{\beta}(s'g' | j)}{\omega_j^2}. \quad (4.35)$$

Аналогично (2.40) имеет место соотношение

$$\mathfrak{G}_{\alpha\beta} (ss'; \omega^n) = \sum_{\mu} \sum_{\beta' h t} \frac{\xi_{\alpha sg}(\mu) \eta_{\beta' h t}(\mu) G_{\beta' \beta} (ts'; \omega^2)}{1 - \lambda_{\mu}(\omega^2)}, \quad (4.36)$$

связывающее  $\mathfrak{G}$  с функцией Грина  $G$  идеальной решетки (3.8).

Вводя в дефектной области подобно (3.70) симметризованные комбинации смещений ионов

$$q_{\mu} = \sum_{\alpha gs} \xi_{\alpha gs}(\mu) q_{\alpha gs}, \quad (4.37)$$

при помощи (34) и (36) находим

$$\langle q_{\mu}^2 \rangle = kT \frac{C_{\mu}(0)}{1 - \lambda_{\mu}(0)}, \quad (4.38)$$

причем

$$C_{\mu}(0) = \sum_{\alpha gs} \sum_{\beta' g' s'} \eta_{\alpha gs}(\mu) G_{\alpha\beta'} (ss'; 0). \quad (4.39)$$

Величины  $C_{\mu}(0)$ , не зависящие от величины возмущения, имеют смысл температурного среднего от квадрата комбинации смещений идеальной решетки. Следо-

вательно,  $C_{\mu}(0) > 0$ . Для решетки с примесью, когда  $\lambda_{\mu} \neq 0$ , добавляется условие  $1 - \lambda_{\mu}(0) > 0$  для всех  $\mu$  (среди которых могут быть повторяющиеся типы). Покажем теперь, что противоположное условие

$$1 - \lambda_{\mu}(0) \leq 0 \quad (4.40)$$

является условием неустойчивости решетки.

Действительно, аналогично (2.44) уравнение для определения локальных частот имеет вид (оно эквивалентно (3.10))

$$1 - \lambda_{\mu}(\omega^2) = 0. \quad (4.41)$$

Неустойчивость возникает, если это уравнение выполнено при  $\omega^2 < 0$ . Величины  $\lambda_{\mu}(\omega^2)$  убывают равномерно при удалении  $\omega^2$  от нижней границы фононного спектра ( $\omega = 0$ ) в сторону отрицательных значений. В этом можно убедиться непосредственным анализом выражений для функций Грина [581]. Поэтому при выполнении условия (40) всегда может быть достигнуто значение  $\lambda_{\mu}(\omega^2) = 1$  при  $\omega^2 < 0$ . Это означало бы возникновение локального колебания с отрицательным квадратом частоты.

Следовательно, (40) является необходимым и достаточным условием возникновения неустойчивости по данному типу ( $\mu$ ) колебанию. Условие (40) фактически показывает, при каких изменениях силовых постоянных решетка становится неустойчивой. Получаемая неустойчивость решетки носит локальный характер, поскольку и для локального «колебания» с  $\omega^2 < 0$  смещения ионов быстро затухают с удалением от дефекта.

Условия возникновения неустойчивости были исследованы для решеток типа NaCl с одновалентной катионной примесью замещения на примере KCl [412]. По сравнению с § 3 гл. 3 использовалась более общая модель, учитывающая неточечные взаимодействия одноименных ионов. Предполагалось, что дефект вызывает изменение короткодействующих сил только с ближайшими соседями, так что  $\Delta \hat{D}$  (см. (3.4a)) содержит два параметра:  $\beta_1 = \Delta D_{xx}(100)$ ,  $\beta_2 = \Delta D_{xx}(010)$ .

Исследование показало, что для 12 колебаний симметрий  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $F_{2g}$ ,  $F_{1g}$ ,  $F_{2u}$  дефектной области — квази-молекулы, для которых  $\lambda_{\mu}$  зависит только от одного из

$\beta_1$  и  $\beta_2$ , условие (40) может, в принципе, выполняться при отрицательных  $\beta$ .

Однако абсолютная величина  $\beta$  оказывается столь большой, что в реальных случаях возникновения неустойчивости по этим колебаниям ожидать нельзя.

Остаются девять колебаний из трех вырожденных совокупностей  $F_{1u}$ . Анализ показывает, что для двух совокупностей колебаний  $F_{1u}$  неустойчивость невозможна ни при каких значениях  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Она может быть связана только с остающимся одним типом колебаний  $F_{1u}$ , который можно назвать квазиоптическим. Вектор  $\xi$  для одного из этих колебаний (остальные два отвечают направлению выделенной оси по  $x$  или  $y$ ) имеет вид

$$\xi = (1 - 2\delta_1^2 - 4\delta_2^2)^{-1/2} (001, 00\delta_2, 00\delta_2, 00\delta_2, 00\delta_2, 00-\delta_1, 00-\delta_1), \quad (4.42)$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  характеризуют отношение абсолютных значений смещений соседей к смещению примеси. Параметры  $\delta_1$  и  $\delta_2$  зависят от  $\omega$ , но во всей области  $\omega^2 < 0$  они

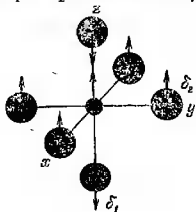


Рис. 4.1. Вид квазиоптического колебания  $F_{1u}$  в дефективной области.

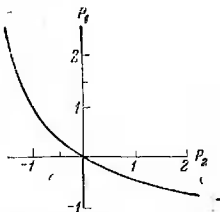


Рис. 4.2. Область существования неустойчивости для КС1 (расположена ниже кривой).

весьма малы. Вид активного колебания (42) показан на рис. 4.1; оно является линейной комбинацией координат симметрии  $F_{1u}$ -колебаний, показанных на рис. 3.1.

Результат численного анализа выполнимости критерия  $1 - \lambda(0) < 0$  для КС1 приведен на рис. 4.2. Здесь  $P_1 - 1 = \frac{\beta_1}{D_{xx}(100)}$  и  $P_2 - 1 = \frac{\beta_2}{D_{xx}(010)}$ , где  $D$  — полные константы взаимодействия ближайших соседей в

идеальной решетке. При всех значениях  $P_1$  и  $P_2$ , лежащих ниже приведенной кривой, решетка становится неустойчивой по отношению к квазиоптическим  $F_{1\omega}$ -колебаниям. Самой кривой отвечает  $\lambda=1$ , когда согласно (38) сила, действующая на рассматриваемую комбинацию смещений, исчезает. Наиболее благоприятны условия для возникновения неустойчивости при малых значениях  $P_1$  и  $P_2$ , из которых хотя бы одно должно быть отрицательным. Подобная ситуация может реализоваться, если при расстояниях между примесью и ближайшими соседями, отвечающих расположению примеси в узле, короткодействующие силы между ними становятся весьма малыми (порядка  $\sim 5\%$  от значений в идеальной решетке). Тогда преобладает вклад кулоновских взаимодействий в силовые постоянные, чему соответствует  $P_1 < 0$  и малые значения самих силовых постоянных по сравнению с идеальной решеткой. Условие малости короткодействующих сил между примесью и соседями отвечает интуитивным представлениям о необходимости достаточного свободного пространства для небольшого примесного иона в решетке, чтобы наступила неустойчивость.

Устойчивость решетки при наступлении рассмотренной неустойчивости обеспечивается ангармоническими взаимодействиями. Поскольку активные колебания затухают быстро с удалением от примеси, можно несимметричную релаксацию решетки ограничить дефектной областью, т. е. воспользоваться квазимолекулярной моделью простейшего вида. Выделим в потенциальной энергии решетки зависящую от координат  $y_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) квазиоптических  $F_{1\omega}$ -колебаний часть. С точностью до ангармонических членов четвертого порядка

$$I = -\frac{\kappa}{2} \sum_{i=1}^3 y_i^2 + A \sum_{i=1}^3 y_i^4 + \frac{B}{2} \sum_{i,k} y_i^2 y_k^2. \quad (4.43)$$

Здесь величина  $\kappa > 0$  определяется рассмотренными условиями неустойчивости. В (4.43) для простоты опущены все члены, где  $y_i$  комбинируются с колебаниями других симметрий. Эти члены малы, поскольку в  $y_i$  главным образом смещается сама примесь, а в комбинирующихся колебаниях сама примесь покоится.

Потенциал (43) может обладать минимумами (если выполняются соответствующие достаточные условия) при следующих конфигурациях ионов ( $y_{i0} \neq 0$ ), отвечающих несимметричному искажению центра.

1. Восемь энергетически эквивалентных конфигураций типа  $|y_{10}| = |y_{20}| = |y_{30}|$ , когда центр искажен по осям третьего порядка (в этих направлениях смещается сама примесь). Симметрия понижается от  $O_h$  до  $C_{3v}$ . Здесь

$$y_{i0} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{A+B}}, \quad U_{111} = U(y_{i0}) = -\frac{3\kappa^2}{16(A+B)}. \quad (4.44)$$

2. Шесть эквивалентных конфигураций типа  $y_{10} \neq 0$ ,  $y_{20} = y_{30} = 0$ , когда центр искажен по осям четвертого порядка, что приводит к симметрии  $C_{4v}$ . Здесь

$$y_{i0} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{A}}, \quad U_{100} = -\frac{\kappa^2}{16A}. \quad (4.45)$$

3. Двенадцать эквивалентных конфигураций типа  $|y_{10}| = |y_{20}| \neq 0$ ,  $y_{30} = 0$ , когда центр искажен по осям второго порядка, что приводит к симметрии  $C_{2v}$ . Здесь

$$y_{i0} = \pm \sqrt{\frac{\kappa}{2A+B}}, \quad U_{110} = -\frac{\kappa^2}{4(2A+B)}. \quad (4.46)$$

Чтобы выяснить, при каких условиях эти конфигурации отвечают минимумам  $I$ , разложим  $I$  в ряд около  $y_{i0}$  до квадратичных членов включительно. Получающиеся квадратичные формы диагонализуются подходящим выбором комбинаций  $Q_i$  величин  $(y_i - y_{i0})$  около каждой из экстремальных точек. Тогда

$$I = I_{111} + \frac{\kappa A}{A+B} Q_1^2 + \frac{\kappa}{A+B} \left( A - \frac{B^2}{4A} \right) (Q_2^2 + Q_3^2), \quad (4.47)$$

$$I = I_{100} + \kappa Q_1^2 + \kappa \left( \frac{B}{2A} - 1 \right) (Q_2^2 + Q_3^2), \quad (4.48)$$

$$I = I_{110} + \frac{2\kappa A}{2A+B} Q_1^2 + \frac{2\kappa}{2A+B} \left( A - \frac{B^2}{4A} \right) Q_2^2 + \kappa \left( \frac{2B}{2A+B} - 1 \right) Q_3^2. \quad (4.49)$$

При положительной определенности (47) — (49) имеем дело с минимумами, центр стабилизируется в соот-

+

ветствующей низкосимметричной конфигурации и происходит соответствующее расщепление частот активных колебаний (коэффициенты перед  $Q_i$ ). Само искажение решетки заключается главным образом в выходе примесного иона из узла решетки вдоль направлений соответствующих осей симметрии, а  $I(y_{10})$  дает сопутствующий выигрыш в энергии. Конкретный характер искажения, нарушающего во всех трех случаях центральную симметрию центра, зависит от параметров центра.

Например,  $I_{111}$  может отвечать минимуму, если  $A > 0$ ,  $B < 0$  и  $A > |B|$ ;  $A > 0$ ,  $B > 0$  и  $2A > B$ ;  $A < 0$ ,  $B > 0$  и  $B > |2A|$ . Для катионных примесей замещения в кристаллах типа NaCl, по-видимому, характерен случай, когда  $A > 0$ ,  $B < 0$ ,  $A > |B|$  и симметрия понижается до  $C_{3v}$ .

В кристалле KCl можно ожидать возникновения рассмотренной нестабильности для примесного  $Li^+$ . В квантомеханическом расчете [305] было найдено, что неточечные взаимодействия  $Li^+$  в узле с соседними  $Cl^-$  практически равны нулю. Нестабильность  $Li^+$  в узле решетки KCl действительно наблюдается экспериментально [753, 754], причем  $Li^+$  смещен [754] по направлениям типа [111].

В то же время в системе KBr—Li при низких температурах нестабильности нет, а «потенциально» активное колебание  $F_{1u}$  дает псевдолокальный пик в акустической области. Увеличивая экспериментальными уширениями эффективную постоянную решетки, можно прямо проследить [606] стремление частоты этого колебания к нулю. Условия возникновения нестабильности должны быть, очевидно, весьма чувствительными по отношению к постоянной решетки\*). Это подтверждается теоретическими расчетами [416]. Поэтому понижение температуры и приложение давления к кристаллу могут оказать значительное влияние на стабилизацию примесного иона в узле решетки.

Нестабильность была обнаружена также для примесей  $Ag^+$  и  $Cu^+$  в некоторых матрицах [755, 756], а так-

\*) Рассматриваемый эффект можно также охарактеризовать как локальное фазовое превращение.

же у  $F_A(\text{Li}^+)$ -центров [7]. Имеется ряд работ [409, 410, 413—416], в которых на различных моделях рассчитывалась потенциальная поверхность  $\text{KCl—Li}$ . Нестабильность должна также возникать для  $\text{Li}^+$  в кристаллах  $\text{KI}$ ,  $\text{RbF}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{RbI}$  и  $\text{CsF}$  и анионной примеси  $\text{F}^-$  в  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$  и  $\text{RbI}$ .

Если центр находится в одной из эквивалентных ориентационно вырожденных низкосимметричных конфигураций, возникает статический дипольный момент, величина  $i$ -й компоненты его, с учетом (42),  $e > 0$ , равна

$$\mathfrak{M}_i = \frac{e(1 + 2\delta_1 - 4\delta_2) y_{i0}}{(1 + 2\delta_1^2 + 4\delta_2^2)^{1/2}}. \quad (4.50)$$

В рассматриваемом случае подавляющая часть  $\mathfrak{M}_i$  обусловлена смещением самой примеси. Наличие электрического момента и возможность его переориентации при переходе между эквивалентными минимумами приводит к наличию ряда своеобразных свойств, например, электрокалорического эффекта [753] у таких центров. Центр обладает строгой анизотропией лишь при низких температурах, когда «занят» один определенный минимум  $I$ . Повышение температуры благоприятствует переходам между ориентационно вырожденными минимумами, динамически равномерная заселенность которых приводит к утере анизотропии. Барьер для перехода из определенного  $I_{111}$  в аналогичный минимум по другую сторону этой же оси более высок, чем для перехода в соседний минимум. Поэтому в релаксации дипольного момента «вращательный» механизм должен преобладать над «вибрационным». Переходы между ориентационно вырожденными минимумами вызывают расщепление уровней энергии в пределах потенциальной ямы. Вызванное туннельными переходами при низких температурах расщепление ориентационно вырожденного основного колебательного состояния центра  $\text{KCl—Li}$  порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Частоты активных колебаний (см. (47) — (49)) подобных центров могут проявляться в инфракрасных спектрах поглощения и быть подвержены влиянию электрического поля.

#### § 4. Электронно-колебательное взаимодействие в центре малого радиуса и квазимолекулярная модель

Непосредственный расчет адиабатического потенциала примесного центра через нормальные координаты колебаний кристалла с дефектом представляется весьма трудным. Целесообразнее поставить задачу так, чтобы рассчитать разность адиабатических потенциалов в зависимости от смещений некоторой актуальной группы ионов, и лишь в дальнейшем перейти при помощи соотношений типа (3.71) к нормальным координатам. Речь пойдет, следовательно, о конкретном выборе матриц  $B_{\alpha}(g|j)$  в формулах § 3 так, чтобы без вычисления всех нормальных координат кристалла с дефектом достаточно точно описать колебания, определяющие разность адиабатических потенциалов. В зависимости от эффективного электронного радиуса примесного центра возможны приближенные подходы с разных сторон.

В предельном случае центров больших радиусов электронное облако примеси распространяется на большое число ячеек, а взаимодействие оптического электрона с каждым отдельным ионом основания мало. Локальные и резонансные псевдолокальные колебания могут в этом случае возникать ввиду отличия остова примеси от частицы основания. Изменение электронного состояния центра в этом случае влияет очень слабо на эти локализованного типа колебания. Для электронно-колебательных переходов существенной оказывается практически невозмущенная динамика кристалла на значительных расстояниях от примеси. В такой ситуации оптические электроны примесного центра подвержены влиянию значительной области кристалла, детальная микроструктура которого мало существенна. Поэтому может быть достигнуто заметное упрощение задачи привлечением континуального приближения. Кристалл-матрица заменяется поляризующимся упругим диэлектрическим континуумом и изучается взаимодействие электронов с его поляризационными колебаниями. Другим существенным упрощением при этом является возможность привлечения метода эффективной массы в решении чисто электронной части задачи.

Если примесный центр имеет средний электронный радиус, ближайшее окружение его требует уже более детального рассмотрения, а кристалл вне этой дефектной сферы по-прежнему может моделироваться упругим континуумом. В результате получаются так называемые полуконтинуальные теории.

В случае центров малых радиусов электронная плотность остается, грубо говоря, локализованной в пределах ближайшей или следующей координационной сфер. Движение ионов в этих сферах определяется более или менее хорошо выраженными псевдолокальными и локальными колебаниями, которые имеют соответственно определяющее влияние на электронно-колебательные спектры.

Для описания колебаний окружения примеси можно воспользоваться квазимолекулярной моделью. Это означает, что в формулах §§ 1, 2 под  $y_i$  следует понимать квазимолекулярные нормальные координаты  $y_\mu$ , а под  $V_\alpha(g|\mu)$  — матрицу преобразования порядка  $3\Omega$  ( $\Omega$  — число ионов в квазимолекуле) от приведенных декартовых смещений ионов к  $y_\mu$ . Индекс  $\mu$  различает наряду с типом симметрии также повторяющиеся типы симметрии и компоненты вырожденных колебаний. Матрица  $V_\alpha(g|\mu) \neq 0$  в этом приближении для небольшого числа ионов квазимолекулы. Адиабатический потенциал рассчитывается при этом в зависимости от актуальных конфигураций ионов с автоматическим учетом вклада как кристаллических, так и локальных колебаний. Разумеется, в силе остаются все заключения о симметрии колебаний, полученные в § 2. Учитывая сказанное там об эффекте Яна — Теллера, для обоих электронных состояний, между которыми происходит переход, можно использовать одинаковый набор  $y_\mu$  в (19). С изменением электронного состояния примеси  $y_{\mu 0}$  на конечные величины будут изменяться и квазимолекулярные частоты  $\omega_\mu$ .

Рассмотрим детальнее, чем отличаются адиабатические потенциалы основного ( $I_1$ ) и возбужденного ( $I_2$ ) состояний центра при формулировке теории в терминах нормальных колебаний кристалла с дефектом [215].

Разность адиабатических потенциалов центра малого радиуса зависит от смещений небольшого числа ( $\Omega$ ) ионов около примеси. Вместо смещений этих ионов введем

квазимолекулярные нормальные координаты  $y_\mu$  так, чтобы разность адиабатических потенциалов была диагональной квадратичной формой

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\Omega} \omega_{\mu}^2 y_{\mu}^2 + \sum_{g,h}^N D_{gh} q_g q_h, \\ I_2 &= \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\Omega} \bar{\omega}_{\mu}^2 (y_{\mu} - y_{\mu 0})^2 + \sum_{g,h}^N D_{gh} q_g q_h + \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (4.51)$$

Здесь  $\omega_{\mu}$  и  $\bar{\omega}_{\mu}$  — частоты квазимолекулярных колебаний для основного и возбужденного электронных состояний, а  $y_{\mu 0}$  — сдвиг равновесных координат соответствующих осцилляторов. Величины  $y_{\mu 0}$  и  $(\omega_{\mu} - \bar{\omega}_{\mu})$  являются конечными. Суммы по  $g$  и  $h$  содержат число членов порядка  $N$ , причем  $\Omega \ll N$ . Введем нормальные координаты  $y_j$  колебаний кристалла с примесью для ее основного состояния

$$y_{\mu} = \sum_j B(\mu|j) y_j, \quad (4.52)$$

так что

$$I_1 = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 y_j^2. \quad (4.53)$$

Суммы по  $j$  содержат число членов порядка  $N$ . В гл. 3 было показано, что при наличии псевдолокальных колебаний  $B(\mu|j)$  может отличаться от нуля в относительно узком частотном интервале ( $y_j$  соответствует  $\omega_j$ ). Для кристаллических колебаний  $B(\mu|j) \sim N^{-1/2}$ . Если имеются локальные колебания, они определяют существенно движение ионов в области  $\Omega$ . При выборе достаточно большой квазимолекулы для данного  $\mu$ , отвечающего симметрии локального колебания,  $B(\mu|j) = \delta_{\mu L} \approx \delta_{\mu L}$ . Дальше будем считать, что локальные колебания отсутствуют.

Выразим адиабатический потенциал возбужденного состояния через нормальные координаты  $y_j$  основного состояния, используя еще соотношение

$$q_g = \sum_j B(g|j) y_j. \quad (4.54)$$

Тогда

$$\omega_j^2 = \sum_{\mu}^{\Omega} \omega_{\mu}^2 B(\mu|j) B(\mu|j) + 2 \sum_{g,h}^N D_{gh} B(g|j) B(h|j) \quad (4.55)$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \sum_j \varphi_j^2 (y_j - y_{j0})^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,j'}^N \Phi_{jj'} y_j y_{j'} + \text{const}, \quad (4.56)$$

где

$$\varphi_j^2 = \sum_{\mu} \bar{\omega}_{\mu}^2 B(\mu | j) B(\mu | j) + 2 \sum_{g,h}^N D_{gh} B(g | j) B(h | j), \quad (4.57)$$

$$\Phi_{jj'} = \sum_{\mu} \bar{\omega}_{\mu}^2 B(\mu | j) B(\mu | j'), \quad (4.58)$$

$$y_{j0} = \frac{1}{\varphi_j^2} \sum_{\mu} \bar{\omega}_{\mu}^2 y_{\mu 0} B(\mu | j). \quad (4.59)$$

Из (59) следует, что по сравнению с основным состоянием равновесные координаты нормальных колебаний для возбужденного электронного состояния сдвинуты на  $y_{j0} \sim N^{-1/2}$ . Далее, поскольку  $\varphi_j^2$  согласно (57) отличается от  $\bar{\omega}_j^2$  изменением небольшого числа членов  $\Omega \ll N$  в первой сумме, то  $\varphi_j = \bar{\omega}_j + \Delta\omega_j$ , где  $\Delta\omega_j \sim N^{-1}$ . Первая сумма в (55) диагональна по  $j$  и не равна нулю. Но тогда вследствие конечного различия  $\omega_{\mu}$  и  $\bar{\omega}_{\mu}$  недиагональная сумма (58) существенно не равна нулю. Изменение упругих постоянных с электронным переходом в дефектной области на конечные величины вызывает, следовательно, «перепутывание» нормальных координат кристаллических колебаний.

Адиабатический потенциал возбужденного состояния (56) можно диагонализировать введенным для возбужденного состояния нормальными координатами  $\bar{y}_j$ , связанных с  $y_j$ , скажем, преобразованием

$$y_j = \sum_{j'} A_{jj'} \bar{y}_{j'}. \quad (4.60)$$

Тогда

$$I_2 = \frac{1}{2} \sum_j \bar{\omega}_j^2 (\bar{y}_j - \bar{y}_{j0})^2 + \text{const}, \quad (4.61)$$

где

$$\bar{\omega}_{jj'}^2 \delta_{jj'} = \sum_i \varphi_i^2 A_{ij} A_{ij'} + \sum_{i,i'} \Phi_{ii'} A_{ij} A_{i'j'}, \quad (4.62)$$

$$\bar{y}_{j0} = \sum_{j'} A_{jj'} \varphi_{j'}^2 \bar{\omega}_{j'}^{-2} y_{j0}. \quad (4.63)$$

Матрица  $A_{jj'}$  и частоты нормальных колебаний  $\bar{\omega}_j$  при

возбужденной примеси определяются уравнением (62). Нетрудно усмотреть, что  $\bar{\omega}_j$  отличается от  $\omega_j$  и  $\varphi_j$  на величину  $\sim N^{-1}$ , а матрица  $A_{ij}$  недиагональна и отлична от единичной, причем  $A_{ij} - \delta_{ij} \sim N^{-1}$ . Таким образом, после электронного перехода в примеси частотный спектр фононов изменяется бесконечно мало. Однако сами нормальные осцилляторы, с которыми взаимодействует возбужденная примесь, другие. Вследствие практически бесконечного числа кристаллических колебаний все эти изменения приведут к конечным эффектам в оптических спектрах.

В итоге разность адиабатических потенциалов для фотоперехода в примесном центре малого радиуса может быть рассчитана с необходимой точностью при помощи квазимолекулярной модели. Последующий переход к нормальным колебаниям кристалла позволяет получить распределение функций взаимодействия физических процессов по фононным частотам \*).

Неподвижность ионов вне квазимолекулы сказывается как существенное приближение, заключающееся в замене истинного распределения актуальных частот эффективными усредненными частотами  $\bar{\omega}_j$  лишь в том случае, если при вычислении функций взаимодействия физических процессов обращаться с квазимолекулярными координатами, как с нормальными координатами кристалла.

## § 5. Простой примесный центр в квазимолекулярной модели. Полносимметричные колебания

Для примесного центра в невырожденном состоянии согласно § 2 существенно линейное взаимодействие только с полносимметричными колебаниями. Оно достаточно сильно и для орбитально вырожденных состояний. Поэтому в квазимолекулярной модели имеет смысл рассмотрение одноосцилляторного приближения, где центр взаимодействует только с одним эффективным полносим-

\*) При этом для расчета самих спектральных характеристик в некоторых случаях можно воспользоваться простейшей моделью, привлекая для акустических колебаний дебаевскую, а для оптических ветвей — эйнштейновскую аппроксимацию.

метричным колебанием. Получаемый в таком приближении из (22), (23) одномерный адиабатический потенциал

$$\left. \begin{aligned} I(y_1) &= I(y_{10}) + \frac{1}{2} \omega_1^2 (y_1 - y_{10})^2, \\ I(y_{10}) &= W(R^0) - \frac{1}{2} \omega_1^2 y_{10}^2 \end{aligned} \right\} \quad (4.64)$$

представляет собой сечение адиабатической поверхности вдоль полносимметричной колебательной координаты (вообще говоря, направлению наиболее быстрого изменения поверхности).

Уточним полученные формулы для нормального центра — катионной примеси в узле решетки типа NaCl с  $\epsilon_0 = \epsilon_+$ . Примесь, катион и анион основания обозначаются соответственно индексами 0, + и —. Электронные плотности всех ионов считаются локализованными в такой степени, что можно учитывать неточечные взаимодействия только между ближайшими соседями. В первом приближении квазимолекула ограничивается тогда дефектной областью, содержащей наряду с примесью шесть ее ближайших соседей. Электронное облако примеси считаем полносимметричным (невырожденное состояние). Тогда взаимодействие примеси со всеми соседями одинаково. Вид полносимметричного колебания квазимолекулы приведен на рис. 3.1 и при соответствующей нумерации ионов ( $\mu = 1 = A_{1g}$ )\*:

$$B_\alpha(g|1) = \frac{1}{\sqrt{6}} [0, 1_x, 1_y, -1_x, -1_y, -1_z, 1_z]. \quad (4.65)$$

Сдвиги равновесных положений всех ближайших соседей примеси одинаковы по величине и согласно (12), (24) равны\*\*)

$$q_{-}^0 = \frac{1}{M_- \omega_1^2} \left\{ \frac{\partial W_1^{+-}}{\partial q} - \frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q} \right\}_0. \quad (4.66)$$

Поскольку  $W_M^{0-} = W_M^{+-}$ , сдвиги равновесных положений обусловлены только разностью неточечных взаимодей-

\*) Единственная отличная от нуля компонента смещения  $\alpha$  указана в виде индекса.

\*\*)  $\frac{\partial}{\partial q}$  означает производную по расстоянию между соответствующими ионами.

ствий примеси и катиона основания с данным окружением. Если введение примеси вызывает действие суммарной силы отталкивания на окружение, то фигурная скобка в (66) положительна и соседи отодвигаются. В обратном случае происходит впадение решетки в сторону примеси.

Частота полностью симметричного квазимолекулярного колебания получается подстановкой (65) в (20) с учетом (13). Подробности вычислений описаны в [155, 156], результат имеет вид

$$\omega_1^2 = \frac{1}{M_-} \left\{ \frac{e^2}{a^3} \left( \frac{3}{\sqrt{2}} + \frac{1}{4} \right) + \left[ \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2} + \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} + \frac{4}{a} \frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q} \right] \right\} \quad (4.67)$$

Первый член в (67) обязан взаимодействию сдвигающихся точечных ионов между собой и с остальными неподвижными ионами. Первый член в прямых скобках — взаимодействие примеси с соседями, а два последующих члена учитывают наличие неточечных взаимодействий с неподвижным кристаллом вокруг квазимолекулы.

Адиабатический потенциал (64) может быть также записан через смещение ближайшего соседа примеси  $q = q_-$  в виде

$$\left. \begin{aligned} I(q) &= I(q_0) + \frac{M\omega_1^2}{2} (q - q_0)^2, \\ I(q_0) &= W(R^0) - \frac{M\omega_1^2}{2} q_0^2, \end{aligned} \right\} \quad (4.68)$$

где  $q_0$  дано (66), а  $M = 6M_-$  — масса колеблющейся системы.

Если электронное облако примеси асимметрично, например, она находится в орбитально вырожденном  $p$ -состоянии, то взаимодействие ее с двумя ионами в направлении, по которому ориентировано облако  $p$ -электрона ( $\sigma$ -связь), отличается от взаимодействия с осталь-

ными четырьмя ионами ( $\pi$ -связь). Можно показать [321], что тогда в формулах для  $q_0$  и  $\omega_1^2$  будут стоять соответствующие средние величины  $1/3(F_\sigma + 2F_\pi)$  и  $1/3(D_\sigma + 2D_\pi)$ .

Лучшее приближение получается, если расширить квазимолекулу за пределы дефектной области. В первую очередь естественно добавить в квазимолекулу шесть катионов типа (200), испытывающих наибольшее возмущение от полностью симметричных смещений ближайших соседей примеси. Соответствующая расширенная квазимолекула показана на рис. 4.3 и имеет два колебания

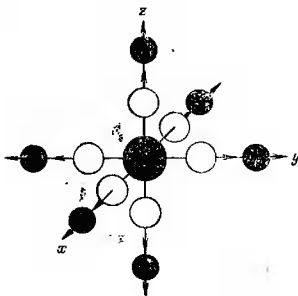


Рис. 4.3. Расширенная квазимолекула.

симметрии  $A_{1g}$ . Актуальную конфигурацию ионов, возникающую в результате наложения этих двух колебаний, можно описать, предположив, что при полностью симметричных смещениях (приведенных) ближайших соседей примеси  $q$  смещения ионов типа (200) равны  $\alpha q$ , где  $\alpha$  — некоторый множитель затухания ( $|\alpha| < 1$ ). Тогда часть матрицы  $B_B(g|1)$  для  $g=8 \div 13$  ( $y_1$  означает описанию суперпозицию двух нормальных колебаний  $y_{11}$  и  $y_{12}$ ) имеет такой же вид, как (65), только с  $\pm\alpha$  вместо  $\pm 1$  при нормировочном множителе  $[6(1+\alpha^2)]^{-1/2}$ .

Сдвиги равновесных положений ионов типа (100) и (200) соответственно равны

$$q_{-}^0 = [M_{-}\omega_1^2(1 + \alpha^2)]^{-1} \left\{ \frac{\partial W_1^{+-}}{\partial q} - \frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q} \right\}_0, \quad (4.69)$$

$$q_{+}^0 = \alpha [(M_{-}M_{+})^{1/2}\omega_1^2(1 + \alpha^2)]^{-1} \left\{ \frac{\partial W_1^{+-}}{\partial q} - \frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q} \right\}_0, \quad (4.70)$$

так что имеет место соотношение

$$\frac{q_{+}^0}{q_{-}^0} = \alpha \left( \frac{M_{-}}{M_{+}} \right)^{1/2}. \quad (4.71)$$

В этих формулах  $\omega_1$  — средняя частота колебаний  $y_{11}$  и  $y_{12}$ ,

$$\omega_1^2 = \frac{1}{1 + \alpha^2} [A + \alpha C + \alpha^2 B], \quad (4.72)$$

где

$$A = \frac{2}{M_{-}} \left\{ \frac{e^2}{a^3} \left[ \frac{3}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{8} - \frac{4,2}{5\sqrt{5}} \right] + \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2} + \frac{2}{a} \frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q} \right] \right\}_0, \quad (4.73)$$

$$B = \frac{2}{M_{+}} \left\{ \frac{e^2}{a^3} \left[ \frac{3}{16\sqrt{2}} + \frac{1}{64} - \frac{0,6}{5\sqrt{5}} \right] + \left[ \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} + \frac{2}{a} \frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q} \right] \right\}_0, \quad (4.74)$$

$$C = \frac{2}{\sqrt{M_{-}M_{+}}} \left\{ \frac{26}{27} \frac{2e^3}{a^3} - \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} \right\}_0. \quad (4.75)$$

Адиабатический потенциал может быть по-прежнему представлен в виде

$$I(q) = I(q_{-}^0) + \frac{M\omega_1^2}{2} (q - q_{-}^0)^2 \quad (4.76)$$

как функция от смещения только ближайшего соседа примеси. Влияние ионов типа (200) сказывается в (76)

через зависимости  $q_-^0$ ,  $\omega_1$  и  $M$  от  $\alpha$ . Эффективная масса колеблющейся системы теперь равна

$$M = 6M_-(1 + \alpha^2). \quad (4.77)$$

Множитель затухания  $\alpha$  естественно определить из требования максимальности выигрыша энергии, достигаемого в результате искажения решетки, т. е. из условия

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \{M(\alpha) \omega_1^2(\alpha) [q_-^0(\alpha)]^2\} = 0. \quad (4.78)$$

С учетом (69), (72), (77) отсюда получается

$$\alpha = -\frac{C}{2B}. \quad (4.79)$$

Для всех примесей с  $e_0 = e_+$  в одном основании, при наличии перекрывания только с ближайшими соседями, значение  $\alpha$  одинаково.

Учет сдвигов более далеких ионов в направлениях типа (100) можно провести, используя найденное  $\alpha$ . Сдвиги равновесных положений спадают по закону  $q_{g+1}^0 \sim \alpha^g$ , а в  $M$  учет смещений более далеких ионов добавляет быстро убывающие вклады  $\sim (\alpha)^{2g}$  [158].

Можно показать, что использованная процедура равносильна расчету искажения решетки с использованием двух нормальных координат симметрии  $A_{1g}$ , причем  $\omega_1$  является средней частотой с учетом участия этих двух колебаний при определении искажения решетки.

Аналогичные формулы получены для ряда других центров: примеси замещения в решетке типа CsCl [329], центра с избыточным зарядом и вакансии в решетке типа NaCl [158], пары соседних разноименных вакансий в решетке типа NaCl [160], примеси замещения с чужеродным анионом в ближайшем окружении [757, 758].

## ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ

### § 1. Введение

Зная адиабатические потенциалы примесного центра и соответствующие волновые функции, можно поставить задачу о вычислении вида электронно-колебательного спектра. Траектории спектров поглощения и излучения сходны, и изложение будет вестись в основном применительно к спектру поглощения.

Пусть вдоль оси  $z$  на кристалл падает пучок электромагнитных волн с частотами  $\nu$ . Обозначим плотность потока падающего света с частотами от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  (или энергией  $E = h\nu$ ) через  $u(\nu)$ . Коэффициент поглощения кристалла  $\kappa$  будет определяться уменьшением плотности потока энергии согласно соотношению

$$-\Delta u = \kappa u \Delta z, \quad (5.1)$$

где  $\Delta z$  — толщина слоя поглощающего вещества вдоль направления распространения света. Под действием света примесный центр переходит в возбужденное состояние, причем наряду с электронным изменяется и колебательное состояние. Усредненная по направлениям поляризации света вероятность того, что примесный центр поглотит квант энергии  $h\nu_{an,bm}$  и совершит дипольный переход из состояния  $(an)$  в состояние  $(bm)$ , равна (см. [30])

$w(an, bm) =$

$$= \frac{4\pi e^2}{3\hbar c} \left[ \frac{1}{n} \left( \frac{\mathcal{E}_\delta}{\mathcal{E}} \right)^2 \right] \rho(\nu_{an, bm}) \left| \langle bm \left| \sum_i r_i \right| an \rangle \right|^2. \quad (5.2)$$

Здесь  $\rho(\nu)$  — спектральная плотность потока энергии, определяемая соотношением  $u(\nu) = \rho(\nu) \Delta(h\nu)$ ,  $r_i$  — радиус-векторы оптических электронов центра. Множитель  $(\mathcal{E}_\delta/\mathcal{E})$  учитывает отличие величины электрического поля, действующего на центр  $(\mathcal{E}_\delta)$ , от среднего макроскопического поля в кристалле  $(\mathcal{E})$ . Показатель преломления

чистого кристалла  $n$  в области рассматриваемой частоты учитывает изменение потока энергии одного фотона на единицу объема в кристалле (принято  $\epsilon_\infty = n^2$ ).

Полная вероятность поглощения центром кванта света  $h\nu$  получается из (2) путем усреднения с больцмановским множителем по колебательным состояниям основного электронного уровня (служащих исходными состояниями для поглощения) и суммированием по всем конечным состояниям, для которых выполняется условие  $\nu_{an, bm} = \nu$ :

$$\omega = \Delta\nu_n \sum_m \omega(an, bm). \quad (5.3)$$

Пусть в единице объема кристалла содержится  $N_0$  центров. Тогда в расположенном перпендикулярно падающему пучку слое толщиной  $\Delta z$  единичным поперечным сечением в единицу времени поглотится  $\omega N_0 \Delta z$  квантов света. Это приведет к уменьшению плотности потока энергии падающего света  $-\Delta u = h\nu \omega N_0 \Delta z$ , так что средний коэффициент поглощения света с частотой от  $\nu$  до  $\nu + \Delta\nu$  оказывается равным  $\kappa = \frac{\omega\nu}{\rho\Delta\nu} N_0$ . Измеряемый экспериментально коэффициент поглощения  $\kappa(\nu)$  света с частотой  $\nu$  может быть определен при помощи соотношения

$$\kappa = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\nu}^{\nu+\Delta\nu} \kappa(\nu) d\nu.$$

С учетом (2) и (3) получается выражение

$$\begin{aligned} \kappa(\nu) = & \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} N_0 \left[ \frac{1}{n} \left( \frac{\mathcal{E}_\delta}{\mathcal{E}} \right)^2 \right] \times \\ & \times \nu \Delta\nu_n \sum_m \left| \langle bm \left| \sum_t r_t \right| an \rangle \right|^2 \delta \left( \frac{E_{bm} - E_{an}}{h} - \nu \right). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Аналогичным образом можно получить выражение

$$\begin{aligned} \omega(\nu) = & \frac{16\pi^2 e^2}{3\hbar^2 c^2} \left[ n \left( \frac{\mathcal{E}_\delta}{\mathcal{E}} \right) \right] \times \\ & \times \nu^3 \Delta\nu_m \sum_n \left| \langle an \left| \sum_t r_t \right| bm \rangle \right|^2 \delta \left( \frac{E_{bm} - E_{an}}{h} - \nu \right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

для плотности вероятности спонтанного испускания, определяющей спектр излучения. Она связана со временем жизни возбужденного состояния  $\tau$  соотношением  $\tau\omega = 1$ .

Полная вероятность испускания равна  $\omega = \int \omega(\nu) d(h\nu)$ , а интенсивность испускания  $h\nu\omega$ . При написании (5) учтено, что плотность фотоиных состояний увеличивается в кристалле в  $n^3$  раз, а плотность энергии в  $n^2$  раз, что приводит к множителю  $n^3/n^2 = n$ .

Здесь предполагалось также, что излучение происходит при установившемся тепловом равновесии по колебательным уровням возбужденного электронного состояния. Это условие выполняется, если время релаксации избыточной колебательной энергии, возникшей после электронного перехода (максимуму  $\kappa(\nu)$  соответствует  $m > n$ ), много меньше оптического времени жизни.

В гл. 3 было выяснено, что это предположение обычно хорошо выполняется. Об этом свидетельствует также эксперимент, показавший отсутствие зависимости спектра излучения от длины волны возбуждающего света [44]. В противном случае может наблюдаться так называемая «горячая» люминесценция [759] с неравновесно заселенных колебательных уровней верхнего электронного состояния.

Полное поглощение на один центр равно  $N_0^{-1} \int \kappa(\nu) d\nu$ . Оно определяет силу осциллятора  $f_{ab}$  рассматриваемого перехода согласно соотношению

$$f_{ab} = \frac{nm^*c}{\pi e^2 N_0} \left( \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}'} \right)^2 \int \kappa(\nu) d\nu. \quad (5.6)$$

Из выражений (4) и (5) следует, что вид электронно-колебательного спектра определяется существенным образом «функцией формы»

$$P_{ab}(\nu) = A\nu_n \sum_m \left| \langle bm \left| \sum_t r_t \right| an \rangle \right|^2 \delta \left( \frac{E_{bm} - E_{an}}{h} - \nu \right). \quad (5.7)$$

Рассмотрим более подробно матричный элемент, входящий в это выражение. Используя волновые функции

адиабатического приближения (2.3), получаем

$$\begin{aligned} \langle bm | \sum_t r_t | an \rangle = \\ = \int \chi_{bm}^*(R) \chi_{an}(R) d\tau_R \int \psi_b^*(r, R) \left( \sum_t r_t \right) \psi_a(r, R) d\tau_r. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Электронный матричный элемент

$$\mathfrak{M}_{ab}(R) = \int \psi_b^*(r, R) \left( \sum_t r_t \right) \psi_a(r, R) d\tau_r \quad (5.9)$$

зависит после интегрирования по электронным координатам еще от конфигурации ядер. Функция  $P_{ab}(v)$  может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} P_{ab}(v) = \\ = Av_n \sum_m \left| \int \chi_{bm}^*(R) \mathfrak{M}_{ab}(R) \chi_{an}(R) d\tau_R \right|^2 \delta\left(\frac{E_{bm} - E_{an}}{h} - v\right). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Во многих случаях применимо приближение Кондона, когда электронный матричный элемент считается постоянным, т. е. не зависящим от конфигурации ядер:

$$\mathfrak{M}_{ab}(R) = \mathfrak{M}_{ab} = \int \psi_b^*(r) \left( \sum_t r_t \right) \psi_a(r) d\tau_r. \quad (5.11)$$

Здесь  $\psi_{a,b}(r)$  — электронные волновые функции центра при равновесной для исходного электронного состояния  $a$  конфигурации ионов. Электронный переход называется разрешенным (в неподвижной решетке), если  $\mathfrak{M}_{ab} \neq 0$ . Если  $\psi_a(r)$  и  $\psi_b(r)$  преобразуются по неприводимым представлениям  $\Gamma_a$  и  $\Gamma_b$  группы симметрии центра, а оператор дипольного момента — по  $\Gamma_r$ , то разрешены переходы, для которых

$$\Gamma_{1g} \in \Gamma_a \times \Gamma_r \times \Gamma_b. \quad (5.12)$$

Это правило справедливо и в общем случае, если под  $\Gamma_r$  понимать симметрию оператора, вызывающего переход ( $\Gamma_{1g}$  — полносимметричное представление). Поскольку в группах, содержащих инверсию, электрический дипольный момент преобразуется по нечетному представлению, то соответствующие переходы разрешены только между электронными состояниями различной четности.

Снятие запретов с электронных переходов колебаниями решетки при нарушении приближения Кондона будет рассмотрено в гл. 7. В приближении Кондона вместо (10) имеем

$$P_{ab}(\nu) = \mathfrak{M}_{ab}^2 A \nu_n \sum_m \left| \int \chi_{bm}^*(R) \chi_{an}(R) d\tau_R \right|^2 \delta\left(\frac{E_{bm} - E_{an}}{h} - \nu\right). \quad (5.10a)$$

Этот результат физически очевиден. При постоянстве электронного матричного элемента вероятность перехода определяется интегралом перекрывания соответствующих колебательных волновых функций. Последнее является квантовомеханической формулировкой принципа Франка — Кондона.

Если представить экспериментальные данные, откладывая по осям ординат величины  $\kappa(\nu)/\nu$  для спектра поглощения и  $\omega(\nu)/\nu^3$  для спектра излучения, то можно, вообще говоря, игнорировать слабую частотную зависимость поправок на наличие среды в (4) и (5). Основная задача сводится тем самым к вычислению  $P_{ab}(\nu)$ . Для этого необходимо конкретное знание адиабатических потенциалов и колебательных волновых функций. Применительно к различным более или менее общим случаям было развито много независимых методов расчета  $P_{ab}(\nu)$ , отмеченных в гл. 1.

Из (10) следует, что электронно-колебательная полоса состоит из ряда линий, соответствующих переходам между определенными колебательными уровнями центра в обоих электронных состояниях. По ряду причин эта колебательная структура может, однако, не проявляться в спектре (большие стоксовы потери, высокие температуры). Тогда наблюдается широкая бесструктурная спектральная полоса, контур которой является огибающей «гребешка» из квазилиний.

## § 2. Полуклассическое приближение. Простой пример

Если тепловыделение при электронном переходе значительное, то переход происходит в колебательные состояния с большими квантовыми числами. Эти состояния могут рассматриваться квазиклассически. Другими сло-

вами,  $\chi_{an}(R)$  будет заметно отличаться от нуля только на поверхности адиабатического потенциала, где  $I_b(R) = E_{bm}$ . Сделав соответствующую замену в  $\delta$ -функции, можно провести суммирование по конечным колебательным состояниям  $m$  в (10а) при помощи условий полноты. Заменяя также среднее значение  $E_{an}$  на  $I_a(R)$ , приходим к выражению (в приближении Кондона)

$$P_{ab}(v) = \mathfrak{M}_{ab}^2 \int Av_n |\chi_{an}(R)|^2 \delta\left(\frac{E(R)}{\hbar} - v\right) d\tau_R, \quad (5.13)$$

где  $E(R) = I_b(R) - I_a(R)$  — энергия перехода. Отсюда для нормированной спектральной кривой следует выражение

$$P(v) = \left[ Av_n |\chi_{an}(R)|^2 \frac{dR}{dE(R)} \right]_{=h^{-1}E(R)}, \quad (5.14)$$

причем  $dR/dE(R)$  означает якобиан преобразования между энергией перехода и координатами ядер. Таким образом, в полуклассическом приближении вид спектра определяется видом распределения систем по исходным колебательным уровням. Последнее вычисляется квантовомеханически, а во время электронного перехода не изменяются ни координаты, ни импульсы ядер.

Сравнение полуклассического спектра с квантовомеханическим показывает, что интегральная интенсивность, положение максимума и полуширина полосы определяются с достаточной точностью полуклассическим приближением [191]. Такие же характеристики полосы, как ее асимметрия, требуют квантовомеханического расчета. Этот результат связан с тем, что в приближении Кондона первые три момента квазиклассического спектра совпадают с квантовомеханическими. С ростом температуры полуклассическое приближение работает лучше.

Зададимся теперь конкретными адиабатическими потенциалами для рассматриваемых электронных состояний. Пусть это будут адиабатические потенциалы одноосцилляторного приближения квазимолекулярной модели

$$I_a(y) = \frac{1}{2} \omega^2 y^2, \quad I_b(y) = E_0 + \frac{1}{2} \bar{\omega}^2 (y - y_0)^2. \quad (5.15)$$

Соответствующие колебательные волновые функции суть функции гармонических осцилляторов с измененными равновесными значениями координат и частот в возбужденном состоянии  $\chi_{an}(R) = \chi_n(y)$ ;  $n$  — квантовое число осциллятора.

Функция распределения имеет для основного состояния вид [760]

$$Av_n |\chi_{an}(R)|^2 = A \exp \left\{ -\frac{\omega}{\hbar} \left( \text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) y^2 \right\}, \quad (5.16)$$

причем нормировочная постоянная равна

$$A = \left( \frac{\pi\hbar}{\omega} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^{-1/2}.$$

Из (15) следует энергия перехода

$$E = E_0 + \frac{1}{2} [\bar{\omega}^2 (y - y_0)^2 - \omega^2 y^2], \quad (5.17)$$

а якобиан преобразования  $dR/dE(R)$  в (14) равен

$$\left[ \frac{dy}{dE(y)} \right]^{-1} = \bar{\omega}^2 (y - y_0) - \omega^2 y. \quad (5.18)$$

Изучим основные характеристики сплошной электронно-колебательной полосы (14) в модели (15). При этом можно пренебречь зависимостью якобиана (18) от  $y$  по сравнению с гораздо более сильной экспоненциальной зависимостью (16). Учет этой зависимости привел бы к появлению в формулах для положений максимумов полос и их полуширин поправок, содержащих  $(\omega^2 - \bar{\omega}^2)$ , которые могут перекрываться различными уточнениями расчета (переход к квантовомеханическому спектру, учет ангармонизма колебаний и т. д.). Спектр (14) нормирован так, что  $\int P(E) dE = 1$ . Максимум спектра поглощения соответствует энергии

$$E_m^x = E_0 + \frac{1}{2} \bar{\omega}^2 y_0^2, \quad (5.19)$$

а максимум спектра излучения —

$$E_m^w = E_0 - \frac{1}{2} \omega^2 y^2. \quad (5.20)$$

Вторые члены в этих формулах определяют тепловыде-

ление в возбужденном и основном состояниях соответственно. Стоксово смещение спектров равно

$$E_m^x - E_m^w = \frac{1}{2} (\bar{\omega}^2 + \omega^2) y_0^2. \quad (5.21)$$

В данной модели оно связано только с колебаниями, которые определяют релаксацию решетки электронного перехода ( $y_0 \neq 0$ ).

В принятом приближении положение максимумов спектральных полос не зависит от температуры. При учете (18) и ангармонических членов в адиабатическом потенциале такая зависимость появляется.

Как показывает несложный расчет, полуширины спектральных полос даются формулами

$$\begin{aligned} \delta_x &= 2 \sqrt{\hbar \ln 2} |y_0| \frac{\bar{\omega}^2}{\sqrt{\bar{\omega}}} \operatorname{cth}^{1/2} \frac{\hbar \bar{\omega}}{2kT}, \\ \delta_w &= 2 \sqrt{\hbar \ln 2} |y_0| \frac{\omega^2}{\sqrt{\omega}} \operatorname{cth}^{1/2} \frac{\hbar \omega}{2kT}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

В пределе высоких температур ( $\hbar \omega \ll kT$ ) полуширины растут пропорционально  $T^{1/2}$ , а при низких температурах ( $\hbar \omega \gg kT$ ) постоянны. Из (22) следует, что полуширины сопряженных полос поглощения и люминесценции различны, если частоты квазимолекулярных колебаний в основном и возбужденном электронных состояниях различны. В центрах малого радиуса это является прямым следствием конечного изменения упругих констант взаимодействия примесей с окружением. В термных нормальных колебаний этот же результат получается за счет рассмотренного в § 4 гл. 4 перепутывания нормальных координат\*). Это нетрудно показать на основании формул (36) из § 3 [215]. Экспериментально наблюдаемое различие полуширин сопряженных полос примесного поглощения и излучения является поэтому указанием на конечность изменения упругих постоянных около примеси и относительно малый радиус центра. Именно это

\*) Само изменение бесконечного числа частот кристаллических колебаний как бесконечно малые величины не может привести к  $\delta_x \neq \delta_w$  [25].

и наблюдается для типичных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах [43].

В случае центров больших радиусов указанного конечного изменения упругих постоянных практически нет (не имеет места соответственно и перепутывание нормальных координат) и электронно-колебательные спектры поглощения и излучения зеркально-симметричны относительно энергии чисто электронного перехода (соотношение Левшина [761]).

Рассмотренный простой пример хорошо иллюстрирует основные проявления электронно-колебательного взаимодействия в сплошных спектрах (стоксово смещение, уширение полос и т. д.), но мало пригоден для описания реальных спектров. Во-первых, следует учесть и остальные колебания квазимолекулярной модели. Неполносимметричные колебания, приводящие к эффекту Яна — Теллера при переходе в вырожденное состояние, могут дать существенный вклад в стоксово смещение и полуширины спектров, а учет изменения частот ( $\omega_\mu \neq \bar{\omega}_\mu$ ) всех квазимолекулярных колебаний с учетом зависимости (18) существен для описания сдвигов  $E_m^w$ ,  $E_m^x$  с температурой. Во-вторых, формула (16) справедлива только для нормальных колебаний кристалла, которыми не являются  $u_\mu$ . Поэтому вместо представления спектральных характеристик через параметры адиабатических потенциалов (15) следовало бы ввести распределения типа (16) для  $u_\mu$  через нормальные координаты решетки. При этом адиабатический потенциал должен быть минимизирован по отношению к положениям ионов, не входящих в нулевую квазимолекулу [762, 763], в согласии с (4.78). Прямое использование (16) для квазимолекулярных колебаний имеет следствием температурную зависимость  $\omega$  и  $\bar{\omega}$  в формулах (18) — (22) [191, 763]. Чем шире частотное распределение нормальных колебаний, взаимодействующих с данным электронным переходом, тем более сильна эта температурная зависимость.

В следующем параграфе будет рассмотрен более строгий расчет вида спектральных полос с привлечением метода моментов. Рассмотрение специфических явлений, связанных с вырожденностью электронного состояния, в который происходит переход, будет, однако, отложено до гл. 7.

### § 3. Квантовомеханический расчет спектральных характеристик методом моментов

Квантовомеханический расчет контура спектра сводится по существу к точному вычислению факторов Франка — Кондона (интегралов перекрывания колебательных волновых функций)

$$\mathfrak{E}_{mn} = \left| \int \tilde{\chi}_{bm}(R) \mathfrak{M}_{ab}(R) \chi_{an}(R) d\tau_R \right|^2 \quad (5.23)$$

с последующим выполнением необходимых суммирований в (10). Разработан ряд методов [8, 17], позволяющих решить эту задачу. Часто их эффективность ограничена той или иной конкретной формой адиабатических потенциалов. Достаточной универсальностью в этом направлении обладает метод моментов [8, 191], ниже рассматриваемый более подробно. В этом методе рассчитывается не сама спектральная кривая, а ее моменты. Вычисление последних обычно проще, а построение спектральной кривой по известным ее методам не представляет затруднений.

Момент спектральной кривой порядка  $l$  определяется как

$$S_l = \int E^l P_{ab}(E) dE, \quad (5.24)$$

или с учетом (10) и (23)

$$S_l = Av_n \sum_m (E_{bm} - E_{an})^l \mathfrak{E}_{mn}. \quad (5.25)$$

Вводя операторы Гамильтона  $H_a$  и  $H_b$  для колебаний ядер при соответствующих электронных состояниях и используя биномиальную формулу и условие полноты системы функций  $\chi_{bm}(R)$ , можно  $S_l$  представить в виде

$$S_l = Av_n \sum_{k=0}^l (-1)^k C_l^k \int \chi_{an}^*(R) \mathfrak{M}_{ab}^*(R) H_b^{l-k} \times \\ \times \mathfrak{M}_{ab}(R) H_a^k \chi_{an}(R) d\tau_R. \quad (5.26)$$

Преимуществом этой формулы является отсутствие в ней колебательных волновых функций возбужденного состояния.

На основании (26) для нулевого момента, характеризующего площадь под спектральной кривой (интегральную интенсивность полосы), имеем

$$S_0 = Av_n \int |\mathfrak{M}_{ab}(R)|^2 |\chi_{an}(R)|^2 d\tau_R \approx |\mathfrak{M}_{ab}(R)|^2 \bar{N}, \quad (5.27)$$

где  $\bar{N}$  — число систем в исходном электронном состоянии.

Для первого момента, характеризующего центр тяжести полосы, получаем

$$\begin{aligned} S_1 &= Av_n \int \chi_{an}^*(R) [\mathfrak{M}_{ab}^*(R) H_b \mathfrak{M}_{ab}(R) - \\ &\quad - |\mathfrak{M}_{ab}(R)|^2 H_a] \chi_{an}(R) d\tau_R \approx \\ &\approx |\mathfrak{M}_{ab}|^2 \int [I_b(R) - I_a(R)] Av_n |\chi_{an}(R)|^2 d\tau_R. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Разность аднабатических потенциалов  $(I_b - I_a)$  возбужденного и основного состояний равна разности операторов  $(H_b - H_a)$  соответствующих колебательных движений.

Второй момент, характеризующий ширину полосы, дается формулой

$$\begin{aligned} S_2 &= Av_n \int \chi_{an}^*(R) [\mathfrak{M}_{ab}^*(R) H_b^2 \mathfrak{M}_{ab}(R) - \\ &\quad - 2\mathfrak{M}_{ab}^*(R) H_b \mathfrak{M}_{ab}(R) H_a + |\mathfrak{M}_{ab}(R)|^2 H_a^2] \chi_{an}(R) d\tau_R \approx \\ &\approx |\mathfrak{M}_{ab}|^2 \int [I_b(R) - I_a(R)]^2 Av_n |\chi_{an}(R)|^2 d\tau_R, \end{aligned} \quad (5.29)$$

а третий, связанный с асимметрией полосы, равен

$$\begin{aligned} S_3 &= Av_n \int \chi_{an}^*(R) [\mathfrak{M}_{ab}^*(R) H_b^3 \mathfrak{M}_{ab}(R) - \\ &\quad - 3\mathfrak{M}_{ab}^*(R) H_b^2 \mathfrak{M}_{ab}(R) H_a + 3\mathfrak{M}_{ab}^*(R) H_b \mathfrak{M}_{ab}(R) H_a^2 - \\ &\quad - |\mathfrak{M}_{ab}(R)|^2 H_a^3] \chi_{an}(R) d\tau_R \approx \\ &\approx |\mathfrak{M}_{ab}|^2 Av_n \int \chi_{an}^*(R) [H_b^3 - 3H_b^2 H_a + 3H_b H_a^2 - \\ &\quad - H_a^3] \chi_{an}(R) d\tau_R. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Результат приближения Кондона в (27) — (30) указан знаком приближенного равенства. Подробнее отклонения от приближения Кондона будут исследованы в

гл. 7. Выражения для  $S_0$ ,  $S_1$  и  $S_2$  совпадают с соответствующими полуклассическими моментами.

Центральные моменты  $\bar{S}_l$ , которые берутся относительно средней энергии  $\bar{E} = S_1/S_0$  полосы, определяются формулой

$$\bar{S}_l = \sum_{k=0}^l (-1)^k C_l^k \left(\frac{S_1}{S_0}\right)^k S_{l-k}, \quad (5.31)$$

в частности,  $\bar{S}_0 = S_0$ ,  $\bar{S}_1 = 0$  и  $\bar{S}_2 = S_2 - S_1^2/S_0$ .

Контур самой спектральной кривой может быть восстановлен по ее моментам при помощи формулы Эджворта

$$P(E) = S_0 \sigma^{-1} \left[ \varphi(\xi) - \frac{\gamma_1}{3!} \varphi^{(3)}(\xi) + \right. \\ \left. + \frac{\gamma_2}{4!} \varphi^{(4)}(\xi) + \frac{10\gamma_1^2}{6!} \varphi^{(6)}(\xi) + \dots \right], \quad (5.32)$$

где  $\xi = (E - \bar{E})\sigma^{-1}$ ,  $\sigma_2 = \bar{S}_2/S_0$ ,  $\gamma_1 = \bar{S}_3 S_0^{1/2} \bar{S}_2^{-3/2}$ ,  $\gamma_2 = \bar{S}_4 S_0 \bar{S}_2^{-3} - 3$ ,  $\varphi(\xi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-\xi^2/2)$  — гауссова кривая, а  $\varphi^{(l)}$  — ее производные порядка  $l$ . Если использовать в формуле (31) первые два члена, то максимум полосы и ее полуширина выражаются через моменты следующим образом:

$$E_m = \frac{S_1}{S_0} - \frac{1}{2} \frac{\bar{S}_3}{\bar{S}_2}, \quad (5.33)$$

$$\delta = \left(\frac{\bar{S}_2}{S_0}\right)^{1/2} [2,354 + (0,491 - 2,123\gamma_1^{-2})^{-1}]. \quad (5.34)$$

Рассмотрим конкретно модель гармонических адиабатических потенциалов, выраженных через нормальные координаты решетки, отвечающие по форме (4.53) и (4.56):

$$\left. \begin{aligned} I_a &= \sum_i A_i y_i^2, \\ I_b &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq l} a_{il} y_i y_l + \sum_i a_i y_i^2 + \sum_i b_i y_i + c. \end{aligned} \right\} \quad (5.35)$$

Для каждого нормального осциллятора теперь применима формула (16), а  $\text{Av}_n |\chi_{en}(R)|^2$  является произведением соответствующих вкладов. Выполнение несложных

интегрирование приводит к следующим первым трем моментам нормированной на единицу полосы поглощения [206, 212]\*):

$$S_0 = 1, \quad S_1 = c + \sum_j \frac{\hbar \theta_j}{2} \left( \frac{a_j}{A_j} - 1 \right), \quad (5.36)$$

$$\bar{S}_2 = \sum_j \left[ \hbar \theta_j \frac{b_j^2}{2A_j} + \frac{(\hbar \theta_j)^2}{2} \left( \frac{a_j}{A_j} - 1 \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \hbar \theta_j \hbar \theta_i \frac{a_j^2 a_i^2}{A_j A_i},$$

где

$$\theta_j = \frac{\hbar \omega_j}{2k} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_j}{2kT}. \quad (5.37)$$

Частота  $\omega_j$  нормального осциллятора для основного электронного состояния определяется соотношением  $A_j = 1/2 M_j \omega_j^2$ , где  $M_j$  — массовый фактор, появляющийся, если  $y_j$  имеют размерность длины (в отличие от (4.22)).  $\theta_j$  играет роль эффективной температуры: при высоких температурах  $\theta_j \approx T$ , а при низких  $\theta_j = \hbar \omega_j / 2k = \text{const}$ . Несколько громоздкая формула для  $\bar{S}_3$  приведена в [206].

Из формул (36) видно, что квадратичное электрон-фононное взаимодействие приводит к уже упомянутой зависимости положения максимума полосы от температуры. С другой стороны, члены, пропорциональные  $\theta^2$  в  $\bar{S}_2$ , малозначимы. В записи (36) для  $\bar{S}_2$  явно выступает частотное распределение нормальных колебаний, дающих вклад в уширение спектральной полосы. Величины  $b_j$  представляют собой (см. (4.59)) проекцию изменения при электронном переходе избыточной силы от примеси на пространство нормальных координат решетки. Из (36) следует, что если пренебречь квадратичными эффектами, между низко- и высокотемпературными пределами вклада  $j$ -го колебания в  $\bar{S}_2$  имеет место соотношение

$$\bar{S}_{2j}(T) = \bar{S}_{2j}(0) \frac{2kT}{\hbar \omega_j}. \quad (5.38)$$

\*) Для получения моментов полосы излучения следует параметры, обозначаемые строчными буквами, приписать основному электронному состоянию и изменить знаки  $S_1$  и  $\bar{S}_3$ .

Для колебаний данной точечной симметрии можно ввести одну эффективную частоту в духе § 2 согласно соотношению

$$\frac{\bar{S}_2(T)}{\bar{S}_2(0)} = \frac{\sum_j \bar{S}_{2j}(0) \omega_j^{-1}}{\sum_j \bar{S}_{2j}(0)} \cdot \frac{2kT}{\hbar} = \frac{2kT}{\hbar \omega}. \quad (5.39)$$

Отсюда видно, что эффективная частота представляет собой обратное значение средней величины  $\omega_j^{-1}$  по частотному распределению активных в линейном электрон-фононном взаимодействии нормальных колебаний кристалла с дефектом.

В отличие от полуклассического спектра квантово-механическая формула для  $\bar{S}_2$  содержит не зависящий от температуры член  $\hbar^2 b_j^2 / 2M_j$  (со знаком минус для спектра излучения) [206], обуславливающий даже при  $a_j = A_j$ ,  $a_{ji} = 0$  асимметрию полос. Спектр поглощения спадает медленнее в коротковолновую, а спектр излучения — в длинноволновую сторону от  $E_m^*$  и  $E_m^{\omega}$  соответственно. Это связано в конечном счете с тем, что фонон легче излучается, чем поглощается.

Метод моментов удобен также для исследования влияния ангармоничности колебаний ионов на спектры [206]. В целях простоты зададимся следующей одноосцилляторной моделью адиабатических потенциалов:

$$\left. \begin{aligned} I_a &= Ay^2 + Dy^3, \\ I_b &= a(y-y_0) + d(y-y_0)^3 + c. \end{aligned} \right\} \quad (5.40)$$

Если стоковые потери достаточно велики, то заметное влияние на спектр окажет только ангармонизм в конечном электронном состоянии. При этом обе потенциальные кривые можно на актуальных для образования спектра участках аппроксимировать параболой. То есть для спектра поглощения можно положить  $D=0$ , а  $I_b(y)$  разложить в ряд до квадратичных по  $y$  членов вокруг точки  $y=0$ .

$$\left. \begin{aligned} I_a &\approx Ay^2, \\ I_b &\approx a(1-3z)y^2 - 2ay_0\left(1 - \frac{3}{2}z\right)y + c + ay_0^2(1-z). \end{aligned} \right\} \quad (5.41)$$

Параметром ангармонизма является  $z = y_0 d/a$ . Для спектра излучения аналогичный параметр будет равен  $z = -y_0 D/A$ . В случае адиабатических потенциалов (41) получаются следующие выражения для моментов спектра поглощения:

$$\left. \begin{aligned} S_0 &= 1, \\ S_1 &= c + ay_0^2(1-z) + \frac{k\theta}{2} \left[ \frac{a}{A}(1-3z) - 1 \right], \\ \bar{S}_2 &= \frac{k\theta}{2} \left[ 4ay_0^2 \frac{a}{A} \left( 1 - \frac{3}{2}z \right)^2 + k\theta \left[ \frac{a}{A}(1-3z) - 1 \right]^2 \right], \\ \bar{S}_3 &= \frac{\hbar^2}{2M} \left[ 4a^2 y_0^2 \left( 1 - \frac{3}{2}z \right)^2 + 2k\theta A \left[ \frac{a}{A}(1-3z) - 1 \right]^2 \right] + \\ &+ \frac{3}{2} (k\theta)^2 4ay_0^2 \frac{a}{A} \left( 1 - \frac{3}{2}z \right)^2 \left[ \frac{a}{A}(1-3z) - 1 \right] + \\ &+ \left[ k\theta \left[ \frac{a}{A}(1-3z) - 1 \right] \right]^3. \end{aligned} \right\} \quad (5.42)$$

Из этих формул видно, что ангармонизм влияет как на положение, так и на полуширину и асимметрию спектральной кривой. Так как параметр  $z$  имеет для спектров поглощения и излучения разный знак, то ангармонизм приводит также к различию  $\delta_x$  и  $\delta_w$ . Если  $d < 0$  (кривая растет при  $y < y_0$  быстрее по сравнению с гармонической) и  $y_0 < 0$ , он действует в пользу более узкого спектра излучения.

#### § 4. Квазилинейчатая структура электронно-колебательных спектров

Как уже отмечалось, в действительности электронно-колебательный спектр (10а) состоит из отдельных линий, отвечающих переходам между определенными колебательными уровнями адиабатических потенциалов. Фактически возникают так называемые квазилинии вследствие наложения различных линий от переходов, в которых рождается одинаковое число определенных фононов, но начинающихся с различных колебательных уровней. Например, в одноосцилляторном случае бесфононная квазилиния (квантовые числа осциллятора в начальном

и конечном электронных состояниях одинаковы), отвечающая чисто электронному переходу, складывается из линий типа  $0-0$ ,  $1-1$ ,  $2-2$  и т. д. Однофононной квазилинии сопутствует рождение одного фонана при электронном переходе. Она образуется из линий типа  $0-1$ ,  $1-2$ ,  $2-3$  и т. д. Вследствие различия частот колебаний в разных электронных состояниях, а также возможного расщепления частот вырожденных колебаний электрон-фононным взаимодействием [660] квазилиния может распасться на группу линий. С другой стороны, при температуре абсолютного нуля все квазилинии превращаются в линии, так как заселен только нулевой колебательный уровень.

Здесь будут весьма кратко рассмотрены основные свойства квазилинейчатых спектров. Достаточно полное изложение теории дано в книге Ребане [8].

Начнем с рассмотрения интенсивности квазилиний. Пусть центр взаимодействует только с кристаллическими колебаниями. Ограничимся линейной электрон-фононной связью (о влиянии квадратичного взаимодействия будет сказано ниже). Тогда при расчете факторов Франка — Кондона (23) можно волновые функции осцилляторов в различных электронных состояниях считать различающимися только равновесными значениями координат

$$\chi_{bn_j}(y_j) = \chi_{an_j}(y_j - y_{j0}), \quad (5.43)$$

причем  $y_{j0} = a_j N^{-1/2}$ , где  $a_j$  — конечная величина.

Бесфононной квазилинии отвечает равенство совокупностей колебательных квантовых чисел в обоих электронных состояниях  $n_j = m_j$ . Эта линия является оптическим аналогом линии Мёссбауэра, возникающей при внутриядерном  $\gamma$ -переходе примеси без изменения колебательного состояния решетки.

Разлагая  $\chi_{bn_j}$  в ряд по степеням  $y_{j0}$ , для одного осциллятора в приближении Кондона имеем

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{ab}^{-1} \Xi_{n_j, n_j}^{1/2} &= \int \chi_{n_j}^*(y_j) \chi_{n_j}(y_j) d\tau_j - \frac{a_j}{\sqrt{N}} \int \chi_{n_j}^* \frac{\partial \chi_{n_j}}{\partial y_j} d\tau_j + \\ &+ \frac{a_j^2}{2N} \int \chi_{n_j}^* \frac{\partial^2 \chi_{n_j}}{\partial y_j^2} d\tau_j + 0(N^{-3/2}) = \\ &= 1 - \frac{a_j^2}{N} \cdot \frac{M_j}{2\hbar^2} \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j, \end{aligned}$$

так что

$$\Xi_{n_j \mu_j} = \mathfrak{M}_{ab}^2 \left[ 1 - \frac{a_j^2}{N} \frac{M_j}{\hbar^2} \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j \right]. \quad (5.44)$$

Интегральная интенсивность чистоэлектронной линии (ее нулевой момент) получается согласно (25) усреднением произведения величин (44) для всех осцилляторов по их состояниям. Это усреднение означает замену  $n_j$  на их тепловые средние  $\bar{n}_j = (e^{\hbar \omega_j / kT} - 1)^{-1}$ , в результате чего

$$\bar{\Xi}_{nn} = \mathfrak{M}_{ab}^2 \prod_{j=1}^N \left[ 1 - \frac{a_j M_j \omega_j}{2N\hbar} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_j}{2kT} \right]. \quad (5.45)$$

Можно считать, что число элементарных ячеек  $N \rightarrow \infty$ , и разложить  $\ln \bar{\Xi}_{nn}$  в ряд, что позволяет переписать (45) в виде

$$\bar{\Xi}_{nn} = \mathfrak{M}_{ab}^2 \exp \left\{ - \sum_{j=1}^N \frac{M_j y_{j0}^2}{\hbar^2} k \theta_j \right\}. \quad (5.46)$$

Поскольку  $y_{j0}^2 \sim N^{-1}$ , а сумма по  $j$  содержит  $N$  членов показатель экспоненты в (46) конечен. Удобно ввести обозначение

$$s_j = \frac{M_j \omega_j^2}{2} y_{j0}^2 \quad (5.47)$$

для тепловыделения в осцилляторе  $j$  при электронном переходе. В данном случае  $s_j$  равно половине стоксовых потерь (ср. (21)). Тогда

$$\bar{\Xi}_{nn} = \mathfrak{M}_{ab}^2 \exp \left\{ - \sum_{j=1}^N \frac{2s_j}{\hbar \omega_j} \cdot \frac{k \theta_j}{\hbar \omega_j} \right\}. \quad (5.48)$$

Отсюда видно, что интенсивность чисто электронной линии максимальна при  $T=0$  и тем меньше, чем больше стоксовы потери в данном электронно-колебательном переходе. С ростом температуры она быстро падает. Следовательно, наблюдения чисто электронной линии следует ожидать в низкотемпературных спектрах систем со слабым электрон-фононным взаимодействием. В пределе сильно экранированных электронных переходов (редкоземельные примеси) спектры могут состоять практически только из чисто электронных линий.

Чисто электронная линия расположена при энергии, отвечающей расстоянию между минимумами адиабатических потенциалов ( $E_0$  в модели (15)), а ее полуширина в данном приближении равна нулю, т. е. определяется радиационным временем жизни электронного уровня. Поэтому чисто электронная линия является весьма чувствительной к различным внешним воздействиям и наблюдения за ее соответствующим поведением может предоставить информацию первостепенной важности о примесном центре. В реальных кристаллах дополнительным источником уширения является неоднородность решетки [8]. Различные центры паходятся в слегка различных условиях и дают смещенные чисто электронные линии.

Учет квадратичных электрон-фононных взаимодействий не вносит коренных изменений в заключения об интенсивности чисто электронной линии, но приводит к существенным температурно зависящим добавкам к ее первому и второму моментам [8]. В результате изменения частот колебаний при электронном переходе в формулу для положения чисто электронной линии добавляется

член типа  $\sum_j \frac{\Delta\omega_j}{\omega_j} k\theta_j^*$ , вызывающий ее температурное смещение.

Учет смешивания нормальных координат при электронном переходе дает ее уширение, растущее с температурой.

В приближении Кондона полная интегральная интенсивность электронно-колебательного спектра постоянна. С ростом температуры убывание интенсивности чисто электронной линии должно компенсироваться возрастанием остальной части спектра, обязанной переходам с рождением или уничтожением фононов\*\*). Например, для однофононной квазилинии осциллятора номера  $j$  имеем фактор Франка — Кондона

$$\begin{aligned} E_{n_j \pm 1, n_j} &= \mathfrak{M}_{ab}^2 \left| \chi_{n_j \pm 1}^*(y_j - y_{j0}) \chi_{n_j}(y_j) dt_j \right|^2 = \\ &= \mathfrak{M}_{ab}^2 \frac{M_j \omega_j y_{j0}^2}{2\hbar} \begin{cases} n_j + 1 \\ n_j \end{cases}. \quad (5.49) \end{aligned}$$

\*) Причем  $\Delta\omega_j \sim N^{-1}$ .

\*\*\*) Последние дают антистоксову область спектра по низкоэнергетическую сторону от чисто электронной линии при  $T > 0$ , когда уже заселены возбужденные колебательные уровни.

Вероятность таких переходов растет с ростом температуры, а их энергия сдвинута относительно чисто электронной линии на  $\pm\omega_j$ .

Для кристаллических колебаний  $y_{j0} \sim N^{-1/2}$  и интенсивность каждой отдельной однофононной квазилинии бесконечно мала. Но сам электронно-колебательный переход является многофононным — одновременно рождается по одному кванту в  $N$  осцилляторах. Квазинепрерывность фононного спектра (интервал между соседними  $\omega_j$  наверняка меньше ширины возбужденных колебательных уровней) приводит к бесконечно плотному расположению бесконечно слабых квазилиний с рождением фононов. Спектральный прибор, выделяющий конечный участок  $\Delta\omega$ , будет регистрировать конечную интенсивность сплошного спектра на нем. Аналогична ситуация для квазилиний более высоких порядков, где  $\Xi_{n_j+p, n_j} \sim N^{-p}$ , а число возможных переходов  $\sim N^p$ . В результате возникает соизмеримый чисто электронной линии сплошной колебательный фон. В принципе он охватывает все частоты, представляющие собой алгебраические суммы частот спектра колебаний кристалла.

В какой мере квазилинии того или иного порядка определяют колебательный фон, зависит от силы электрон-фононного взаимодействия, т. е. величин  $a_j = N^{-1/2} y_{j0}$ . Если электрон-фононное взаимодействие слабое,  $a_j$  — малые конечные величины. Если можно пренебречь более высокими степенями  $a_j$  по сравнению с  $a_j^2$ , колебательный фон будет определяться однофононными квазилиниями.

Колебательный фон может обладать существенной структурой, если имеются резко выраженные участки фононных частот, для которых  $a_j$  велики. Структура фона первого порядка определяется частотным распределением величин  $y_{j0}^2$ , т. е. частотным распределением стоксовых потерь (зависимостью  $a_j^2$  от  $j$  и числом колебаний в соответствующем интервале частот). В предположении непрерывности спектра распределение интенсивности в фоне первого порядка дается  $a^2(\omega)\rho(\omega)$ , где  $\rho$  — плотность фононных частот. Следовательно, здесь могут прямо проявляться псевдолокальные колебания. Могут проявляться и ванхововские особенности  $\rho(\omega)$  [646].

При слабом электрон-фононном взаимодействии в колебательном фоне мыслимо наблюдение ряда первых

пиков, отвечающих одно-, двух-, трех- и т. д. фононным квазилинейным осцилляторов из области частот псевдолокального колебания. Однако с ростом силы электрон-фононного взаимодействия эта структура быстро смазывается спектрами более высоких порядков и получаются сплошные спектральные полосы (без наблюдаемой чисто электронной линии), о которых шла речь в §§ 2 и 3.

В общем характер электронно-колебательного спектра определяется степенью возмущения колебаний кристалла дефектом (наличие псевдолокальных колебаний) и силой электрон-фононного взаимодействия. Можно указать на следующие характеристические случаи.

а) **Сильное возмущение, сильное электрон-фононное взаимодействие.** Сплошные колоколообразные полосы без чисто электронной линии. Пример: центры типа  $KCl - Ti$ .

б) **Сильное возмущение, слабое электрон-фононное взаимодействие.** Оптические электроны центра экранированы, колебания кристалла сильно возмущаются «остовом» дефекта. Наблюдается выраженная структура колебательного фона наряду с чисто электронной линией. Пример: редкоземельные активаторы в кристаллах типа  $CaF_2$ .

в) **Слабое возмущение, слабое электрон-фононное взаимодействие.** Доминирующая чисто электронная линия\* плюс фон первого порядка. Пример: центры типа  $LaCl_3 - Pr^{3+}$ .

Возможность существования систем со слабым возмущением динамики решетки, но сильным электрон-фононным взаимодействием не вполне ясна. Вероятно, к этому типу относятся некоторые элементарные возбуждения идеального кристалла (экситоны).

Вид электронно-колебательных спектров может быть еще более разнообразным, если имеются локальные колебания, взаимодействующие с электронным переходом. Равновесная координата и частота локального колебания изменяются при электронном переходе на конечные величины. Поэтому нет возможности разложения по степеням  $N^{-1}$  и факторы Франка — Кондона следует вычис-

\* Если соответствующий электронный переход в неподвижной решетке запрещен, 0—0 линия может в спектре отсутствовать при наблюдающихся колебательных спутниках [660].

лять точно. Обычно локальное колебание обладает достаточно большой частотой  $\omega_L$ , так что можно считать соответствующий осциллятор находящимся в основном колебательном состоянии. В случае линейного электрон-фононного взаимодействия получается простая формула распределения интенсивностей переходов с рождением  $p$  квантов локального колебания [8]:

$$\Sigma_{p0}^{(L)} = e^{-s_L} \frac{[s_L \hbar \omega_L]^p}{p!}, \quad (5.50)$$

где  $s_L = \frac{M_L \omega_L^2}{2} y_{L0}^2$ .

Распределение интенсивностей (50) имеет максимум при  $p \sim s_L / \hbar \omega_L$ , т. е. наиболее интенсивны линии порядка числа квантов локального колебания, отвечающего тепловыделению в конечном электронном состоянии.

В какой-то мере наряду с локальным колебанием или колебаниями центр взаимодействует, конечно, и с кристаллическими. Полный электронно-колебательный спектр определяется произведением  $\Sigma_{p0}^{(L)}$  на произведение факторов Франка — Кондона для кристаллических осцилляторов. Появляется серия копий электронно-колебательного спектра, которым обладал бы центр при данном взаимодействии с кристаллическими колебаниями в отсутствие локального колебания. Эти копии находятся на расстояниях  $\pm p \omega_L$  от нулевой линии, отвечающей переходу без рождения кванта локального колебания. Знак плюс относится к спектру поглощения, знак минус — люминесценции.

## § 5. Безызлучательные переходы

В примесных центрах возможны также безызлучательные переходы, при которых изменяется электронное состояние без поглощения или излучения света. Разность электронных энергий компенсируется здесь рождением или уничтожением соответствующего числа фононов. Полная электронно-колебательная энергия центра при этом не изменяется.

Безызлучательные переходы играют решающую роль в таких явлениях, как внутреннее тепловое тушение лю-

минесценции, высвобождение и захват носителей центрами, установление равновесной заселенности по системе возбужденных электронных уровней центра и многих других.

Очевидно, безызлучательные переходы имеют место при условии, что возникает ощутимое перекрытие колебательных волновых функций относительно высоковозбужденных колебательных состояний электронного уровня  $a$  и относительно низковозбужденных колебательных состояний верхнего электронного уровня  $b$ . С точки зрения адиабатических потенциалов такое положение означает их сближение (пересечение) в определенной области конфигурационного пространства ядер. Адиабатическое приближение в таких условиях не годится, и оператор неадиабатичности (2.6) приводит к сильному перемешиванию исходных адиабатических состояний  $\Phi_{an}$  и  $\Phi_{bm}$ , являющихся теперь квазистационарными\*). Вероятность безызлучательного перехода из состояния  $an$  в  $bm$  пропорциональна величине

$$R_{ab} = Av_n \sum_{m, j} \left| \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \psi_b^*(r, y) \chi_{bm}^*(y) \left[ 2 \frac{\partial \psi_a(r, y)}{\partial y_j} \cdot \frac{\partial \chi_{an}(y)}{\partial y_j} + \chi_{an}(y) \frac{\partial^2 \psi_a(r, y)}{\partial y_j^2} \right] d\tau, d\tau_y \right|^2 \delta(E_{bm} - E_{an}), \quad (5.1)$$

т. е. оператор неадиабатичности выступает как причина перехода. Поскольку он не зависит от времени, переход происходит при постоянной энергии. Согласно (5.1) решающим для возникновения неадиабатического перехода является зависимость электронных волновых функций от ядерных координат (нормальных координат  $y_j$ ).

Полагая электрон-фононное взаимодействие линейным, в первом приближении теории возмущений имеем

$$\psi_a(r, y) = \psi_a(r) + \sum_l' \frac{\langle l | \Lambda(r, y) | a \rangle \psi_l(r)}{W_a - W_l}, \quad (5.2)$$

\*) Иногда вместо (2.3)  $\Phi$  аппроксимируется рядом по электронным функциям  $\psi_a$  [764]. Тогда при неадиабатическом распаде определенного квазистационарного электронного состояния возможно возбуждение колебаний, соответствующих всем остальным электронным состояниям [765]. Такой подход целесообразен в случае наличия ряда близко расположенных электронных уровней.

где  $W$  — энергии электронных уровней при конфигурации ядер, равновесной для исходного состояния,  $\psi(r)$  — соответствующие электронные функции, а  $\Lambda$  — оператор (4.32). Следовательно, можно написать

$$\begin{cases} \psi_a(r, y) = \psi_a(r) + \sum_j A_j(r) y_j, \\ \psi_b(r, y) = \psi_b(r) + \sum_j B_j(r) y_j, \end{cases} \quad (5.53)$$

причем  $y_j=0$  отвечает равновесной конфигурации ионов исходного состояния. При подстановке (53) в (51) естественно ограничиться только первым членом разложения  $\mathfrak{M}_{ab}^{(j)}(0)$  электронного матричного элемента неадиабатического перехода

$$\mathfrak{M}_{ab}^{(j)}(y) = \int \psi_b^*(r, y) \frac{\partial \psi_a(r, y)}{\partial y_j} d\tau_r, \quad (5.54)$$

$$\mathfrak{M}_{ab}^{(j)}(0) = \int \psi_b^*(r) A_j(r) d\tau_r. \quad (5.55)$$

Приближение, в котором  $\mathfrak{M}_{ab}(y) = \mathfrak{M}_{ab}(0)$ , можно назвать кондоновским приближением теории неадиабатических переходов. Учитывая еще, что колебательные волновые функции  $\chi_{an}$  являются произведениями соответствующих функций гармонических осцилляторов  $\chi_{an_j}(y_j)$ , можно (51) в приближении Кондона записать в виде

$$\begin{aligned} R_{ab} = & Av_n \sum_m \sum_j \left| \frac{\hbar^2}{2M_j} \mathfrak{M}_{ab}^{(j)}(0) \int \chi_{bm_j}^*(y_j) \frac{\partial \chi_{an_j}(y_j)}{\partial y_j} d\tau_{y_j} \times \right. \\ & \left. \times \prod_{i \neq j} \int \chi_{bm_i}^*(y_i) \chi_{an_i}(y_i) d\tau_{y_i} \right|^2 \delta(E_{bm} - E_{an}). \end{aligned} \quad (5.56)$$

Принимая во внимание, что  $A_j$  в пространстве электронных координат преобразуется по представлению  $\Gamma_a \times \Gamma_\mu$  ( $\Gamma_\mu$  — неприводимое представление группы симметрии центра, по которому преобразуется данное  $y_j$ ), нетрудно показать [766], что в приближении Кондона неадиабатический переход разрешен только по колебаниям, симметрия которых удовлетворяет требованию (ср. (12))

$$\Gamma_{1c} \in \Gamma_a \times \Gamma_\mu \times \Gamma_b. \quad (5.57)$$

Это значит, что симметрия колебаний должна совпадать с симметрией возмущения, разрешающего оптический переход между этими же состояниями.

Правило отбора (57) наверняка не является жестким. В то время как для разрешенных оптических переходов приближение Кондона обычно работает хорошо, в теории неадиабатических переходов этого ожидать нельзя. Зависимость электронной функции от координат ядер определяет здесь саму сущность явления. Учет же членов более высоких порядков в разложении (54) приводит к значительной свободе относительно симметрии активных колебаний.

Чтобы отойти от приближения Кондона, в (52) следует использовать более высокие члены разложения (53). Главное при этом — учесть возникающее около точки пересечения адиабатических потенциалов сильное смешивание функций  $\psi_a(r, y)$  и  $\psi_b(r, y)$ , в результате которого потенциальные поверхности в этой области расходятся (пересечение исчезает). Приближенно этого можно добиться, подставляя вместо  $W_a$  и  $W_b$  в (52) соответствующие адиабатические потенциалы. Тогда вблизи точки пересечения адиабатических потенциалов, когда ядерные переменные существенно отличаются от своих равновесных значений, знаменатель в поправке к электронной функции резко уменьшается. Это приводит к значительному возрастанию (на несколько порядков) вероятности перехода [28].

Интегралы от колебательных функций в (56) аналогичны встречающимся в теории оптических переходов. Вычисление  $R$  для различных моделей аналогичными методами проведено в многих работах [17, 28, 31, 183, 192, 767—776]. Общие результаты, полученные для температурной зависимости  $R_{ab}$  (вероятность безызлучательной дезактивации), следующие. При высоких температурах

$$R_{ab} = Qe^{-U/kT}, \quad (5.58)$$

т. е. переход идет через активационный барьер, равный \*)  $U = I_a(y_{jn}) - I_a(y_{j0}^{(a)})$  — энергетическому расстоянию от точки пересечения адиабатических потенциалов до минимума адиабатического потенциала исходного состояния

\*) Строго говоря, на месте  $U$  в (58) стоит также зависящая от температуры величина.

( $I_a(y_{jn}) = I_b(y_{jn})$ ). Величина  $Q$  — так называемый частотный фактор, слабо зависящий от температуры. Но его численное значение, вообще говоря, не совпадает с частотами колебаний ионов.

При низких температурах  $R_{ab}$  зависит слабо от температуры и безызлучательные переходы идут путем туннелирования из окрестности  $I_a(y_{j0}^a)$  на поверхность  $I_b(y_j)$ . С ростом температуры  $R_{ab}$  сильно возрастает.

Вероятность обратного перехода (теплового возбуждения) дается во всем интервале температур соотношением

$$R_{ba} = R_{ab} \exp \left\{ - \frac{1}{kT} [I_a(y_{j0}^a) - I_b(y_{j0}^b)] \right\} \quad (5.59)$$

в согласии с принципом детального равновесия. Энергетическое расстояние между минимумами адиабатических потенциалов основного и возбужденного электронных состояний обычно велико и тепловое возбуждение центра маловероятно. В то же время в системе близких возбужденных уровней явления типа термоноизации и т. д., конечно, имеют место.

Следует подчеркнуть, что описанный подход к проблеме безызлучательных переходов ограничен. Формула (51) зависит от выбора начальных и конечных состояний в связи с адиабатическим приближением. Если исходить из точных состояний системы, то, например, оператор неадиабатичности как причина перехода теряет смысл. С другой стороны, в теорию необходимо включить тепловую колебательную релаксацию и ангармонические взаимодействия для высоковозбужденных колебательных состояний локального характера. Формулировка теории в общей схеме вторичного свечения [777] позволяет естественно освободиться от указанной трудности и показывает, что упомянутые расчеты величины  $R$  справедливы только для случая, когда матричный элемент возмущения, вызывающего переход, гораздо меньше констант ангармонического распада (система немедленно релаксирует по колебательным уровням нового электронного состояния).

Интересные процессы, родственные в некотором смысле безызлучательным переходам, возможны в кристаллах с несколькими типами центров, при их достаточно

большой концентрации или больших плотностях возбуждения. Во-первых, энергия возбуждения может передаваться путем миграционного резонанса от одного центра к другому (от сенсibilизатора к активатору). Это так называемая сенсibilизованная люминесценция, теория которой развита в [778, 779]. Оператором возмущения служит при этом диполь-дипольное или обменное взаимодействие центров и требуется перекрывание спектра поглощения активатора со спектром излучения сенсibilизатора. Если энергия возбуждения одного центра превышает энергию ионизации другого центра (т. е. энергию оптического перехода в зону проводимости), то возможен своеобразный безызлучательный эффект Оже [780]. При этом первый центр дезактивируется, а другой отдаст электрон в зону проводимости. Таким путем, например,  $F$ -возбуждение может привести к ионизации  $F'$ -центра.

Во-вторых, при достаточно сильном возбуждении возможно ступенчатое поглощение фотонов [781] и с еще большей вероятностью — суммирование энергии возбуждения [782]. В последнем случае благодаря взаимодействию центров возбуждение с одного из них может передаться на другой, уже возбужденный центр, который оказывается в еще более высоковозбужденном состоянии. Соответствующая теория развита в [783].

Наконец, возможны кооперативные процессы, в которых два центра с перекрывающимися волновыми функциями (концентрация их должна быть достаточно большой) выступают как единый объект, способный в одном акте (без промежуточных процессов) поглотить или излучить двойную, по отношению к одному центру, энергию. К таким процессам относятся поглощение одного фотона двумя центрами [784] и кооперативная сенсibilизация люминесценции [785]. В последнем случае два сенсibilизатора передают свои энергии возбуждения одновременно одному активатору. Теория этих явлений разработана в [786], а обратного процесса — передачи энергии одного центра в едином акте двум другим — в [787].

Эти интересные эффекты относятся уже к нелинейной оптике кристаллов и лишней раз демонстрируют новую перспективную область применения активированных кристаллов.

### § 6. Оптические переходы между локальным и зонными состояниями

Изложенное выше относилось к электронным переходам между локальными уровнями примесного центра. Вполне мыслимы также электронные переходы с основного локального уровня центра в зонные состояния, т. е. область сплошного электронного спектра. Если основной уровень лежит над валентной зоной, соответствующее оптическое поглощение не будет, вообще говоря, маскировано фундаментальным поглощением кристалла. Напомним, что примером подобных полос служат  $L$ -полосы в спектрах поглощения  $F$ -центров и  $F'$ -полосы в щелочно-галогидных кристаллах,  $C$ -полосы активаторного поглощения в кристаллах с относительно узкой запрещенной зоной ( $\text{CaS}-\text{Pb}^{2+}$ ) [788, 789] и некоторые переходы в  $\text{KCl}-\text{Tl}^0$  [790].

Расчеты вероятностей оптических и тепловых переходов между локальными и зонными состояниями без учета искажения волновых функций последних дефектом приводят к весьма малым значениям ( $10^{-13}$  см<sup>3</sup>/сек) [770, 791—795].

Из результатов § 2 гл. 2 сразу становится ясным, что в подобной задаче необходимо учитывать понижение симметрии системы до точечной группы центра и возможное весьма сильное искажение волновых функций зонных состояний в дефектной области. Вид соответствующего чисто электронного спектра поглощения нетрудно вычислить на основании теории из § 2 гл. 2 [451—453]. Получаемая схема позволяет одновременно рассматривать как локальные, так и искаженные зонные состояния возбуждения, а также связь между ними.

Вероятность электронного перехода с локального уровня в континуум, определяющая существенную энергетическую зависимость коэффициента поглощения, с точностью до постоянного множителя равна

$$P(\epsilon) = \sum_i |\mathfrak{M}_{Li}|^2 \delta(E_i - E_L - \epsilon), \quad (5.60)$$

где

$$\mathfrak{M}_{Li} = \int \psi_i^* \hat{\mathfrak{M}} \psi_L d\tau. \quad (5.61)$$

Здесь  $\psi_L$  и  $\psi_j$  — электронные волновые функции локального и зонного состояний (при конфигурации ядер, равновесной для основного состояния),  $E_L$  и  $E_j$  — их энергии,  $\mathfrak{M}$  — оператор возмущения, вызывающего переход.

Используя представление  $\delta(x) = \pi^{-1} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} (x - i\gamma)^{-1}$  и вводя для возмущенных зонных функций  $\psi_j(r)$  представление типа (2.28) в базисе локализованных функций, можно (60) переписать в виде

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_{g, g'} \mathfrak{M}_g^* \text{Im} \mathcal{G}_{gg'}(z) \mathfrak{M}_{g'}, \quad (5.62)$$

где

$$\mathfrak{M}_g = \int a_g^*(r - R_g) \hat{\mathfrak{M}} \psi_L(r) d\tau, \quad (5.63)$$

$z = E_L + \varepsilon - i\gamma$ , а функция Грина идеального кристалла  $\mathcal{G}$  дана выражением (2.41). Следует заметить, что в (2.41) индекс  $j$  должен соответствовать всем состояниям электрона в кристалле, в том числе  $j = L$ . Поэтому (60) и (62) эквивалентны, если оператор электрон-фотонного взаимодействия  $\hat{\mathfrak{M}}$  не приводит к сдвигу локального уровня.

Согласно (62) функция Грина в узельном представлении  $\mathcal{G}_{gg'}$  непосредственно определяет спектр поглощения. В соответствии с (2.43) он отражает локальное распределение возмущенной электронной плотности. Поскольку искажение электронной плотности и волновая функция локального состояния быстро затухают с удалением от дефекта (т. е.  $\mathfrak{M}_g$  с ростом  $g$ ), то можно суммирование в (62) ограничить дефектной областью. С помощью (2.40), соединяя индексы  $\mu i$  в  $\mu$ , можно (62) записать в виде

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mu} [1 - \lambda_{\mu}(z)]^{-1} \sum_g \xi_{\mu}(g) \mathfrak{M}_g \sum_{g', h} \eta_{\mu}(g') G_{g'h}(z) \mathfrak{M}_h. \quad (5.64)$$

Если рассматривать переход только в состояние одной определенной симметрии  $\mu$ , которое не является повторяющимся, то в связи с (2.45)

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_g |\xi_{\mu}(g) \mathfrak{M}_g|^2 \frac{\rho_{\mu}^{(0)}(\varepsilon)}{[1 - \kappa F_{\mu}(\varepsilon)]^2 + [\kappa \rho_{\mu}^0(\varepsilon)]^2}. \quad (5.65)$$

Член  $\sum_g |\xi_\mu(g) \mathfrak{M}_g|^2$  определяет обычное правило отбора для оптического поглощения:

$$\Gamma_{1g} \subseteq \Gamma_L \times \Gamma_{\mathfrak{M}} \times \Gamma_\mu. \quad (5.66)$$

При  $\kappa=0$  и без учета симметризации  $\rho_\mu$  выражение (65) совпадает с обычными формулами спектра.

В общем случае  $P(\epsilon)$  отражает как распределение электронной плотности идеальной решетки (в частности, особенностей ее, если только они не компенсируются при симметризации), так и характер модификации зонных состояний (наличие псевдолокальных состояний). Практически в § 2 гл. 2 приведен целый ряд примеров подобных спектров.

Выражение (65) описывает также и локальные возбужденные уровни. Действительно, если для энергий, лежащих ниже зоны проводимости в запрещенной области, где  $\rho_\mu^0=0$  выполняется (ср. (2.44))

$$1 - \kappa F_\mu(\epsilon_i) = 0, \quad (5.67)$$

то (65) принимает вид

$$P(\epsilon) = \sum_g |\xi_\mu(g) \mathfrak{M}_g|^2 \delta(1 - \kappa F_\mu(\epsilon)). \quad (5.68)$$

Спектр (62) нормирован условием

$$\int P(\epsilon) d\epsilon = \sum_g |\mathfrak{M}_g|^2, \quad (5.69)$$

т. е. интегральная интенсивность не зависит от характера возмущения. Наличие локального или псевдолокального уровня должно привести к более или менее сильному подавлению всей остальной области спектра.

Таким образом, спектр чисто электронного поглощения предоставляет существенную информацию о состояниях кристалла с примесью, в сущности, коллективного типа. Его наблюдение наиболее благоприятно при низких температурах, когда электрон-фононные переходы играют наименьшую роль, либо характер спектра таков, что электронное поглощение достаточно выделено из фононного крыла. В случае маскированного фононным уширением псевдолокального уровня наличие его можно распознать измерением температурной зависимости полуширины всей полосы. Тогда при низких температурах полу-

ширина спектра должна оставаться больше предела, определяемого в области высоких температур по зависимости типа  $\left[ \sum_j \delta_j(0) \operatorname{cth}(\hbar\omega_j/2kT) \right]^{1/2}$ .

Проиллюстрируем вид спектра (64) вдобавок к § 2 гл. 2 еще для перехода с основного локального уровня симметрии  $A_{1g}$  в две совокупности  $F_{1u}$ -состояний, имеющих в случае примеси в  $p$ -состоянии и попадающих в  $s$ -зону. В дипольном приближении переходы из  $A_{1g}$  разрешены только в состоянии симметрии  $F_{1u}$ . Теория, подобная описанной в конце § 2 гл. 2, приводит к следующему выражению для спектра [451]:

$$P(\varepsilon) = \mathfrak{M}_0^2 \rho_0(\varepsilon) + \mathfrak{M}_1^2 \rho_1(\varepsilon), \quad (5.70)$$

где

$$\begin{aligned} \rho_0(x) = & \frac{1}{\pi} 2v^2 [\operatorname{Im} G_0(x) - \operatorname{Im} G_2(x)] \{ |x - x_p - \\ & - [2v^2 + \beta(x - x_p)] [\operatorname{Re} G_0(x) - \operatorname{Re} G_2(x)] \}^2 + \\ & + \{ [2v^2 + \beta(x - x_p)] [\operatorname{Im} G_0(x) - \operatorname{Im} G_2(x)] \}^2 \}^{-1}, \end{aligned} \quad (5.71)$$

$$\rho_1(x) = \frac{(x - x_p)^2}{4v^2} \rho_0(x), \quad (5.72)$$

$$\mathfrak{M}_0 = \int \varphi_p^*(\mathbf{r}) \mathfrak{M} \varphi_L(\mathbf{r}) d\tau, \quad \mathfrak{M}_1 = \int a_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \mathfrak{M} \varphi_L(\mathbf{r}) d\tau. \quad (5.73)$$

Здесь использованы параметры, определенные аналогично (2.54).  $x_p$  определяет перенормированную полем кристалла энергию  $p$ -состояния примеси,  $\beta$  имеет прежний смысл (энергия уровней соседей), а  $v = Q/(12|Q_0|)$ , где  $Q = \int a_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \{V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})\} \varphi_p^*(\mathbf{r}) d\tau$ , характеризует резонансное взаимодействие  $F_{1u}$ -уровня примеси с состоянием  $F_{1u}$  ближайших соседей. Функции  $\rho_0(\varepsilon)$  и  $\rho_1(\varepsilon)$  имеют смысл спектров, возникающих при переходе электрона с локального уровня на возбужденные состояния примеси и соседей соответственно.

В пределе  $v \rightarrow 0$ , когда нет гибридизации,  $\rho_0(x) \rightarrow \delta(x - x_p)$ , т. е. уровень примеси локализован независимо от его положения, а для соседей получается распределение, отвечающее  $F_{1u}$ -состоянию, построенному только из функций ближайших соседей.

При малых значениях  $\beta$  (слабый сдвиг уровней соседей в кристалле) и малых значениях  $\nu$  псевдолокальный уровень (положение его дается из (71) приближенно уравнением  $x - x_p - 2\nu^2[\text{Re}G_0(x) - \text{Re}G_2(x)] = 0$ ) остается узким даже в случае, когда энергия затравочного уровня примеси  $\epsilon_p$  попадает в места большой плотности зонного спектра. На рис. 5.1 показаны два типичных

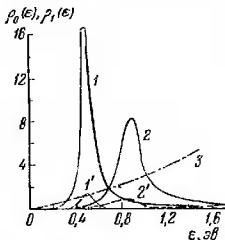


Рис. 5.1. Парциальные спектры  $\rho_0(\epsilon)$  (сплошные кривые) и  $\rho_1(\epsilon)$  (штриховые) при  $6x_p = -2,2$  (кривые 1 и 1') и  $x_p = -0,3$  (кривые 2 и 2');  $\beta = 0$ ,  $6\nu = 0,5$ , причем  $|Q_0| = 0,5$  эв. Кривая  $\gamma$  — зависимость  $10 |\text{Im} G_0(\epsilon) - \text{Im} G_2(\epsilon)|$ . Началу спектра поглощения отвечает выбор  $\epsilon = 0$ .

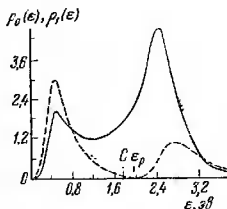


Рис. 5.2. Парциальные спектры  $\rho_0(\epsilon)$  (сплошная кривая) и  $\rho_1(\epsilon)$  (штриховая) в условиях сильной гибридизации.  $x_p = -1/6$ ;  $\beta = -0,2$ ,  $36\nu^2 = 0,38$ ;  $|Q_0| = 0,5$  эв. Началу спектра отвечает выбор  $\epsilon = 0$ .

парциальных спектра в условиях, когда возбужденные состояния близки к чисто атомным;  $\rho_0(\epsilon)$  определяется переходом главным образом в возбужденное состояние примеси, спектр  $\rho_1(\epsilon)$  — в состоянии, представляющее собой  $p$ -комбинацию функций ближайших соседей. Результирующий спектр близок к лоренцевой кривой, если только  $\mathfrak{M}_1$  не превышает существенно  $\mathfrak{M}_0$ .

Если же  $\beta \neq 0$ , наличие  $\nu$  вызывает сильную гибридизацию атомных состояний. Затравочные уровни примеси ( $\epsilon_p$ ) и соседей ( $C$ ) в результате смешивания сильно раздвигаются и уширяются. Спектр состоит в основном из двух широких полос, а его форма сильно зависит от соотношения  $\mathfrak{M}_0$  и  $\mathfrak{M}_1$ . Положение иллюстрируется рис. 5.2.

## РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ КОНКРЕТНЫХ ЦЕНТРОВ

## § 1. Вычисление составляющих энергии примесного центра

1. Энергии взаимодействия ионов. В настоящей главе будет описано вычисление энергий взаимодействия ионов и обсуждены численные расчеты различных свойств конкретных центров. Изложено будет вестись применительно к центру типа  $KCl-Tl$ , результаты для которого будут обсуждены наиболее подробно. Свойства центров, существенно связанные с вырожденностью возбужденных состояний, будут рассмотрены в гл. 7.

Согласно гл. 4 для определения адиабатических потенциалов примесных центров надо знать производные от энергий неточечных взаимодействий ионов при расстояниях, равновесных для идеального кристалла. Получение аналитических результатов возможно в редких случаях (иногда удается использовать изменение масштабов [240, 248]), а обычно необходимые энергии приходится рассчитывать для ряда расстояний  $(a+q)$  между ионами в окрестности  $a$ . Полученную кривую можно аппроксимировать параболой при помощи метода наименьших квадратов, в результате чего получается зависимость

$$W(q) = W(R^0) + \left. \frac{\partial W}{\partial q} \right|_0 q + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 W}{\partial q^2} \right|_0 q^2.$$

Расчет маделунговской энергии примеси\*) прост (соответствующие производные рассчитываются аналитически). Выполнение суммирования в (2.84) дает при одновалентных ионах матрицы

$$W_M(R^0) = - \frac{\alpha_M |e_0 e|}{a}, \quad (6.1)$$

где  $\alpha_M$  — постоянная Маделунга ( $\alpha_M = 1,7476$  для решетки

\*) Формулы для составляющих  $W_i$  вычисляются для катионной примеси замещения без избыточного заряда.

типа NaCl и  $\alpha_M = 1,7627$  для решетки типа CsCl). Достаточно просто вычисляется и энергия Ван-дер-Ваальса (2.82). Для структуры типа NaCl [796]

$$W_B(R^0) = -\frac{1}{a^6} [6,595C_{0-}^B + 1,807C_{0+}^B], \quad (6.2)$$

а для структуры типа CsCl

$$W_B(R^0) = -\frac{1}{a^6} [8,7088C_{0-}^B + 3,5445C_{0+}^B]. \quad (6.3)$$

Постоянные взаимодействия  $C_{gg'}^B$  обычно известны [315, 796] или могут быть рассчитаны по формуле вариационного метода [797]

$$C_{gg'}^B = \frac{3}{2} \cdot \frac{\beta_g \beta_{g'}}{(\beta_g/n_g)^{1/2} + (\beta_{g'}/n_{g'})^{1/2}}, \quad (6.4)$$

где  $n_g$  — число электронов в ионе  $g$ . Поляризуемости ионов  $\beta_g$  можно также специально рассчитать [798, 799], либо взять из [800, 801]. Их знание необходимо также для расчета дополнительных слагаемых в энергии для центров с избыточным зарядом, ассоциированным дефектом основания и т. д. [330]. Ввиду относительных малости и быстрого убывания  $W_B$  с расстоянием между ионами, при расчете соответствующих производных можно часто ограничиться взаимодействием только ближайших соседей. Тогда в производные от  $(W_1 - W_M)^{gg'}$  вклад ван-дерваальсовских сил легко рассчитать дифференцированием выражения  $-C_{gg'}^B/(a+q)^6$ . Это же замечание относится к ион-дипольной энергии (4.3). В ряде случаев она мала [144, 145], и ею можно вообще пренебречь на фоне других приближений.

Расчет слагаемых энергии взаимодействия, обязанных перекрыванию электронных оболочек ионов, гораздо более трудоемок. Если все ионы имеют замкнутые электронные оболочки, их электронная плотность дается формулой \*) (ср. (2.69) и (2.72))

$$\rho_g(r, r) = \rho_g(r) = \frac{e}{4\pi r^2} \sum_{nl}^g 2(2l+1) f_{nl}^2(r) = \frac{eu_g(r)}{4\pi r^2}. \quad (6.5)$$

\*) Индекс  $g$  у  $\Sigma$  означает принадлежность  $(nl)$  к иону  $g$ .

Тогда энергия электростатической поправки для примеси (2.85) после выполнения интегрирования по угловым переменным принимает вид

$$W_{э.п} = \sum_g \frac{1}{R_g} \left[ e_g \Omega_0(R_g) - Z_0 e \Omega_g(R_g) + \right. \\ \left. + 2\pi \int_0^\infty \rho_0(r) r dr \int_{|R_g-r|}^{|R_g+r|} \Omega_g(\xi) d\xi \right], \quad (6.6)$$

где

$$\Omega_g(\xi) = 4\pi \left[ \xi \int_\xi^\infty \rho_g(r) r dr - \int_\xi^\infty \rho_g(r) r^2 dr \right]. \quad (6.7)$$

Величина  $\Omega_g(\xi)/\xi$  является экранирующим потенциалом иона  $g$ . Функция  $\Omega_g(\xi)$  спадает монотонно от значения  $\Omega_g(0) = -n_g e$  до  $\Omega_g(\infty) = 0$ . Можно образно сказать, что  $W_{э.п}$  учитывает пересечение зарядовых облаков ионов и возможность охвата электронным облаком ядра соседнего иона. При учете перекрывания только соседних ионов (6) заменяется на выражение под знаком  $\sum_g$ , умноженное на координационное число. Аналогичная формула справедлива, естественно, и для взаимодействия ионов основания.

Расчет многоцентровых интегралов, входящих в  $W_{обм}$  и  $W_s$ , может быть произведен по так называемой методике  $\alpha$ -функций Лёвдина\*) [219, 220]. Волновая функция иона  $g$  при его взаимодействии с ионом  $g=0$  разлагается в этой методике по шаровым функциям, центрированным в начале координат (координаты  $r, \theta, \varphi$ ):

$$\psi_{NLM}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) = k_{LM} \frac{f_{NL}(r_g)}{r_g} P_L^M(\cos \theta_g) e^{iM\varphi_g} = \\ = k_{LM} e^{iM\varphi} \sum_{l=|M|}^{\infty} \alpha_l(NLM|R_g, r) P_l^M(\cos \theta). \quad (6.8)$$

\*) В зависимости от рассматриваемой конкретной системы и построения теории различными авторами были использованы и другие пути.

Радиальные функции в разложении (8) определены формулой

$$\alpha_l(NLM|R_g, r) = \frac{2l+1}{2R_g r} \cdot \frac{(l-M)!}{(l+M)!} \int_{|R_g r - r|}^{R_g r + r} f_{NL}(\xi) P_L^M \times \\ \times \left( \frac{r^2 - R_g^2 - \xi^2}{2R_g \xi} \right) P_l^M \left( \frac{r^2 - R_g^2 - \xi^2}{2R_g r} \right) d\xi. \quad (6.9)$$

Здесь

$$k_{LM} = \left( \frac{2L+1}{4\pi} \cdot \frac{(L-M)!}{(L+M)!} \right)^{1/2}, \quad (6.10)$$

а  $P_L^M$  — ненормированные функции Лежандра (ср. (2.89)). При вычислении некоторых малых интегралов для волновых функций замкнутого слоя можно игнорировать зависимость от углов, полагая

$$\psi_{nl}(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{f_{nl}(r)}{r} \xi_{\pm}(\sigma). \quad (6.11)$$

Для обменной энергии примеси (2.86), выраженной через  $\alpha$ -функции, получается [219]

$$W_{\text{обм}} = -2e^2 \sum_g \sum_{nl}^0 \sum_{NLM}^g \sum_{h=|M|}^{\infty} 2 \frac{2l+1}{2h+1} \cdot \frac{k_{LM}^2}{k_{hM}^2} \times \\ \times \int_0^{\infty} \alpha_h(NLM|R_g, r_1) f_{nl}(r_1) r_1 dr_1 \times \\ \times \int_0^{r_1} \alpha_h(NLM|R_g, r_2) f_{nl}(r_2) r_2 G_h^{(l)}(r_2, r_1) dr_2. \quad (6.12)$$

где

$$G_h^{(0)} = \frac{r_2^h}{r_1^{h-1}}, \quad G_h^{(1)} = \frac{h}{2h-1} \cdot \frac{r_2^{h-1}}{r_1^h} + \frac{h-1}{2h-3} \cdot \frac{r_2^{h+1}}{r_1^{h+2}}, \dots \quad (6.13)$$

В практических расчетах ряд по  $h$  приходится довольно рано обрывать.

Полученную в гл. 2 формулу для  $S$ -энергии (2.77) можно еще несколько упростить. На первом этапе расчета разумно опустить непарные взаимодействия в (2.77), а во втором по четвертый член взять матричные элементы соответственно в виде  $(\tilde{j}j|b|\tilde{j}i)$ ,  $(\tilde{j}t|\tilde{b}|\tilde{j}t)$  и  $(\tilde{i}\tilde{j}|b|\tilde{i}\tilde{j})$ . Для волновых функций, индекс которых покрыт черточ-

кой, используется приближение (11). При этом третий член можно отбросить, а в четвертом принять  $b=e^2/R_g$ . Тогда формула (2.77) принимает вид

$$W_S = 2e^2 \sum_{s=nlm}^0 \sum_g \sum_{j=NLM}^g S_{sj} \left| \int \psi_j^*(r_1) \psi_s(r_1) \times \right. \\ \times \frac{1 - e^{-1\Omega_g(r_{1g}) - \Omega_j(r_{1g})}}{r_{1g}} d\tau_1 + \\ \left. + \int \psi_s^*(r_1) \psi_j(r_1) \frac{1 - e^{-1\Omega_0(r_1) - \Omega_s(r_1)}}{r_1} d\tau_1 - \frac{S_{js}}{R_g} \right], \quad (6.14)$$

где

$$\Omega_j(\xi) = \xi \int_{\xi}^{\infty} \frac{f_{nl}^2(r)}{r} dr - \int_{\xi}^{\infty} f_{nl}^2(r) dr \quad (6.15)$$

— одноэлектронная величина, аналогичная (7), а  $r_{1g} = |r_1 - R_g|$ . Использование разложения (8) позволяет интегралы перекрывания свести к виду

$$S_{sj} = \delta_{Mm} \frac{k_{LM}}{k_{lm}} \int_0^{\infty} \alpha_l(NLM|R_g, r) f_{nl}(r) r dr. \quad (6.16)$$

Аналогичные формулы получаются для интегралов в (14). Для первого необходимо знать новые вспомогательные функции ( $\gamma_l$ ), отличающиеся от  $\alpha_l$  заменой  $f_{NL}$  на  $f_{NL}(1 - e^{-1\Omega_g + \Omega_{NL}})\xi^{-1}$ , а второй интеграл берется непосредственно, подобно (16).

Вычисление обменной и  $S$ -энергии упрощается тем, что практически приходится учитывать перекрывание только нескольких внешних электронных слоев ионов.

Если активатор обладает незамкнутой оболочкой, энергия взаимодействия его с окружением может быть рассчитана аналогичными, но более сложными методами. Пусть, для определенности, примесь имеет в возбужденном состоянии конфигурацию типа  $(ns)^1(np)^1$  оптических электронов (первая возбужденная конфигурация ионов типа  $Hg^0, Tl^+$  и т. д.). Для расчета энергии взаимодействия остова примеси и оставшегося в  $s$ -оболочке оптического электрона с остальным кристаллом применимы полученные выше формулы. Для возбужденного  $p$ -электрона возможны три состояния ( $p=1, 2, 3$ ), соответствующие трем возможным ориентациям (в направлениях  $R_p$ )

его электронной плотности. Возникает анизотропия во взаимодействии примеси с окружающими ионами.

Рассмотрим энергию взаимодействия  $\omega_g^p$   $p$ -электрона с ионом номера  $g$ . Угловую часть волновой функции  $p$ -электрона  $f_p(\theta, \varphi)$  в системе координат, где ось  $z$  направлена от ядра примеси к ядру иона  $g$ , можно записать в виде<sup>\*</sup>)

$$f_p(\theta, \varphi) = \cos(\widehat{R_p, k})Y_{10} + \cos(\widehat{R_p, i})Y_{11} + \cos(\widehat{R_p, j})Y_{1-1}, \quad (6.17)$$

где  $i, j, k$  — орты, а  $Y_{1m}$  даны в системе  $(x, y, z)$ .

Очевидно,

$$\begin{aligned} \omega_g^p = \cos^2(\widehat{R_p, k})\omega(n10|g) + \cos^2(\widehat{R_p, i})\omega(n11|g) + \\ + \cos^2(\widehat{R_p, j})\omega(n1-1|g), \end{aligned} \quad (6.18)$$

где  $\omega(n1m|g)$  — энергия взаимодействия  $p$ -электрона с плотностью заряда, ориентированной соответственно по  $z, x, y$  с ионом  $g$ . Так как окружающие примесь ионы имеют замкнутые оболочки, то  $\omega(n11|g) = \omega(n1-1|g)$  и

$$\omega_g^p = \cos^2 \theta_g^p \omega(n10|g) + \sin^2 \theta_g^p \omega(n11|g), \quad (6.19)$$

где  $\theta_g^p$  — угол между  $R_p$  и  $R_g$ .

Энергию электростатической поправки для возбужденной примеси можно теперь записать в виде [330]

$${}^p W_{s.n} = W_{s.n}^* + {}^p w_{s.n}, \quad (6.20)$$

где  $W_{s.n}^*$  — сферическая часть  $W_{s.n}$  для возбужденного состояния примеси. Она рассчитывается по (6), причем  $\rho_0(r)$  заменяется на  $\rho_0^*(r)$ , а  $\rho_0^*(r)$  отличается от  $\rho_0(r)$  переводом одного из  $ns$ -электронов в  $np$ -оболочку. Анизотропная часть электростатической поправки равна

$${}^p w_{s.n} = \frac{e^2}{5} \sum_g (J_g - Z_g I_g) [2 \cos^2 \theta_g^p - \sin^2 \theta_g^p], \quad (6.21)$$

<sup>\*</sup>) В нулевом приближении по симметрии.

где

$$J_g = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f_{nl}^2(r_1) \frac{r_1^2}{r_2^3} \alpha_2(\rho_g | R_g, r_2) r_2^2 dr_1 dr_2,$$

$$I_g = \int_0^{\infty} f_{nl}^2(r_1) \alpha_2(r_{1g}^{-1} | R_g, r_1) dr_1^* \quad (6.22)$$

Интеграл  $I_g$  описывает взаимодействие ядра иона  $g$  с не-изотропно распределенным зарядом примесного иона, а  $J_g$  — электронов иона  $g$  с этим зарядом. Величина  ${}^p w_{g,n}$  в отличие от  $W_{g,n}^*$  не равна нулю, если волновые функции примеси не перекрываются с ионом  $g$ . Тогда  $r_1 < r_2$  при всех  $r_1$  и  $r_2$ , так что (23) принимает вид

$${}^p w_{g,n} = \frac{e^2}{5} \sum_g [2 \cos^2 \theta_g^p - \sin^2 \theta_g^p] \times$$

$$\times \int_0^{\infty} f_{nl}^2(r) r^2 dr \left[ \int_0^{\infty} \alpha_2(\rho_g | R_g, r) \frac{dr_2}{r_2} - \frac{Z_g}{R_g^3} \right]. \quad (6.23)$$

Это выражение описывает взаимодействие квадрупольного момента примеси, обусловленного оптическим  $p$ -электроном, с окружающими зарядами. При необходимости в (23) можно выделить точечную часть, поскольку точечная часть интеграла с  $\alpha_2$  равна  $n_g/R_g^3$ .

Для полносимметричных ( $O_h$ ) конфигураций соседей примеси (одинаковых) суммирование по  $g$  в (23) дает нуль\*\*). Но если в соседстве с примесью имеется «аномальное» распределение заряда, например вакансия или чужеродный ион,  ${}^p w_{g,n} \neq 0$  и описывает взаимодействие с этим избыточным зарядом.

В случае вакансии не в ближайшей координационной сфере примеси, при учете перекрывания только соседних ионов, получается

$${}^p w_{g,n} = -\frac{ee_v}{5R_v^3} (2 \cos^2 \theta_v^p - \sin^2 \theta_v^p) \overline{r_{nl}^2}. \quad (6.24)$$

\*) Первый аргумент в  $\alpha_2$ -функции показывает, какая величина вместо  $f$  должна быть использована в определении (9).  $r_<$  и  $r_>$  означают меньшее и большее из  $r_1$  и  $r_2$  соответственно.

\*\*\*) Это же относится к поправочным членам для соседей примеси при переходе от (21) к (23).

где  $e_v$  — валентность удаленного иона, а  $R_v$  — расстояние до вакансии.

Выделяя «параллельную» и «перпендикулярную» составляющие в поляризуемости  $np$ -электрона примеси, можно получить представление, аналогичное (20), и для вандерваальсовского взаимодействия [330].

Обменную и  $S$ -энергию примеси в возбужденном состоянии можно представить в виде

$${}^pW_{\text{обм}} = W_{\text{обм}}^{\text{ост}} + \sum_g [\cos^2 \theta_g^p \omega_{\text{обм}}^+(g) + \sin^2 \theta_g^p \omega_{\text{обм}}^-(g)], \quad (6.25)$$

$${}^pW_S = W_S^{\text{ост}} + \sum_g [\cos^2 \theta_g^p \omega_S^+(g) + \sin^2 \theta_g^p \omega_S^-(g)]. \quad (6.26)$$

Здесь величины  $W^{\text{ост}}$  для остова примеси рассчитываются по (12) и (14) с исключением вклада одного  $ns$ -электрона по сравнению с основным состоянием. Величины  $\omega^+(g)$  и  $\omega^-(g)$  — вклады  $np$ -электрона в соответствующие энергии при ориентации плотности  $p$ -электрона параллельно и перпендикулярно направлению от примеси на ион  $g$ .

**2. Внутренняя энергия примеси и энергия перехода при неподвижных ядрах.** Разность адиабатических потенциалов возбужденного и основного электронных состояний содержит разность энергий примеси в решетке при конфигурации ядер, соответствующей идеальному основанию

$$\Delta^p W(R^0) = \Delta W_0 + \Delta^p W_1. \quad (6.27)$$

Если искажение решетки для основного состояния пренебрежимо мало, (27) определяет приближенно максимум полосы поглощения (ср. (5.15) и (5.18)). В противном случае для получения  $E_m^*$  без фононного сдвига \*) следует использовать равновесную конфигурацию искаженного примесью кристалла.  $\Delta W_0$  представляет собой разность внутренних энергий примеси (2.66). При известных волновых функциях рассматриваемых состояний эту разность нетрудно вычислить. Полезно указать  $\Delta W_0$  для всей совокупности переходов из  $(ns)^2$  конфигурации в  $(ns)^1(np)^1$ -конфигурацию. В схеме промежуточной

\*) Отвечающего второму члену в  $S_1$  по (5.36).

связи имеем [802]

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_0({}^3P_0) &= \Delta W_0' - G - \xi, \\ \Delta W_0({}^3P_1) &= \Delta W_0' - \frac{\xi}{4} - \left[ \left( G + \frac{\xi}{4} \right)^2 + \frac{\lambda}{2} \xi^2 \right]^{1/2}, \\ \Delta W_0({}^3P_2) &= \Delta W_0' - G + \frac{\xi}{2}, \\ \Delta W_0({}^1P_1) &= \Delta W_0' - \frac{\xi}{4} + \left[ \left( G + \frac{\xi}{4} \right)^2 + \frac{\lambda}{2} \xi^2 \right]^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (6.28)$$

где использованы генетические обозначения термов в схеме  $L-S$ -связи. Величина  $\Delta W_0'$  представляет собой разность энергии возбужденной конфигурации примеси без учета обменного взаимодействия оптических электронов  $ns$  и  $np$  между собой и энергии основного ( ${}^1S_0$ )-состояния. Обменный интеграл оптических электронов

$$G = e^2 \int \frac{\Psi_{ns}^*(r) \Psi_{np}^*(r') \Psi_{ns}(r') \Psi_{np}(r)}{|r - r'|} d\tau d\tau' \quad (6.29)$$

определяет разницу в энергиях синглетных и триплетных термов. Величина  $\xi$  определяет матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия

$$\hat{H}_{s0} = \sum_{i=ns}^{np} \xi_i \hat{l}_i \hat{\sigma}_i \quad (6.30)$$

для оптических электронов ( $\hat{l}_i$  и  $\hat{\sigma}_i$  — соответствующие операторы орбитального и спинового моментов). Параметр  $\lambda$  учитывает различие в радиальных волновых функциях  ${}^3P$ - и  ${}^1P$ -состояний. Следует отметить, что при использовании параметра  $\xi$  в схеме теории согласно (27) и (28) его следует считать перенормированным действием остального кристалла уже в (30). В то же время  $\Delta W$  и  $G$  рассчитываются просто с приближенными волновыми функциями примеси в поле решетки (§ 4 гл. 2). Если последние получены на основании полуэмпирических функций свободного иона,  $\Delta W_0$  могут быть рассчитаны без детального оперирования с  $\xi$ .

Двухэлектронные волновые функции оптических электронов, построенные из одноэлектронных координатных и спиновых функций для конфигурации  $(ns)^1(np)^1$ , относящиеся к уровням (28) в кристалле при  $L-S$ -связи,

следующие [374]:

$${}^3A_{1u}: \quad \frac{1}{\sqrt{3}} [x_{-}(1,2) \xi_x(1,2) + y_{-}(1,2) \xi_y(1,2) + z_{-}(1,2) \xi_z(1,2)], \quad (6.31)$$

${}^3F_{1u}:$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{i}{\sqrt{2}} [z_{-}(1,2) \xi_y(1,2) - y_{-}(1,2) \xi_z(1,2)], \\ & \frac{i}{\sqrt{2}} [x_{-}(1,2) \xi_z(1,2) - z_{-}(1,2) \xi_x(1,2)], \\ & \frac{i}{\sqrt{2}} [y_{-}(1,2) \xi_x(1,2) - x_{-}(1,2) \xi_y(1,2)]. \end{aligned} \right\} \quad (6.32)$$

${}^3E_u:$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} [x_{-}(1,2) \xi_x(1,2) - y_{-}(1,2) \xi_y(1,2)], \\ & \frac{1}{\sqrt{6}} [2z_{-}(1,2) \xi_z(1,2) - x_{-}(1,2) \xi_x(1,2) - y_{-}(1,2) \xi_y(1,2)]. \end{aligned} \right\} \quad (6.33)$$

${}^3F_{2u}:$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} [y_{-}(1,2) \xi_z(1,2) + z_{-}(1,2) \xi_y(1,2)], \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [z_{-}(1,2) \xi_x(1,2) + x_{-}(1,2) \xi_z(1,2)], \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [x_{-}(1,2) \xi_y(1,2) + y_{-}(1,2) \xi_x(1,2)]. \end{aligned} \right\} \quad (6.34)$$

${}^1F_{1u}:$

$$x_{+}(1,2) \xi_0(1,2); y_{+}(1,2) \xi_0(1,2); z_{+}(1,2) \xi_0(1,2). \quad (6.35)$$

В этих формулах

$$x_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{ns}(r_1) \psi_{np_x}(r_2) \pm \psi_{np_x}(r_1) \psi_{ns}(r_2) \}, \quad (6.36)$$

и аналогично для  $y_{\pm}$  и  $z_{\pm}$  с использованием двух остальных компонент функции  $\psi_{np_y}$  и  $\psi_{np_z}$  оптического  $p$ -электрона.

Функция  $\xi_0(1, 2)$  является синглетной спиновой функцией

$$\xi_0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\xi_+( \sigma_1 ) \xi_- ( \sigma_2 ) - \xi_+ ( \sigma_2 ) \xi_- ( \sigma_1 )], \quad (6.37)$$

а  $\xi_{x, y, z}$  — триплетными спиновыми функциями

$$\left. \begin{aligned} \xi_x(1, 2) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi_+( \sigma_1 ) \xi_z ( \sigma_2 ) - \xi_- ( \sigma_1 ) \xi_- ( \sigma_2 ) \}, \\ \xi_y(1, 2) &= \frac{i}{\sqrt{2}} \{ \xi_+( \sigma_1 ) \xi_+ ( \sigma_2 ) + \xi_- ( \sigma_1 ) \xi_- ( \sigma_2 ) \}, \\ \xi_z(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi_+ ( \sigma_1 ) \xi_- ( \sigma_2 ) + \xi_- ( \sigma_1 ) \xi_+ ( \sigma_2 ) \}. \end{aligned} \right\} \quad (6.38)$$

Для основного состояния  ${}^1A_{1g}$  волновая функция имеет вид

$$\psi_{6s}(r_1) \psi_{6s}(r_2) \xi_0(\sigma_1, \sigma_2). \quad (6.39)$$

Второе слагаемое в (27) представляет собой разность энергий взаимодействия примеси в возбужденном и основном состояниях с окружающим кристаллом. Именно эта величина может обусловить наиболее кардинальные изменения в энергии перехода по сравнению со свободной примесью. Для нормального центра в возбужденном состоянии симметрии  $F_{1u}$  плотность заряда оптического  $p$ -электрона ориентирована по осям четвертого порядка и на основании (20), (25) и (26) получается

$$\Delta^p W_1 = \Delta W'_1 + 2^p \bar{\omega} + 4^p \bar{\omega}, \quad (6.40)$$

причем

$$\begin{aligned} \Delta W'_1 &= (W_{з.п}^* + W_{обм}^{ост} + W_S^{ост} + W_B^*) - \\ &\quad - (W_{з.п} + W_{обм} + W_S + W_B), \\ \bar{\omega} &= \omega_{обм}(-) + \omega_S(-), \end{aligned} \quad (6.41)$$

где  $(-)$  означает взаимодействие с одним из соседних анионов. Поскольку состояние  $F_{1u}$  в кубическом поле не расщепляется,  $\Delta^p W(R^0)$  одинаково для всех компонент.

Как уже отмечалось в гл. 1, переходы из основного состояния центра  ${}^1A_{1g}$  на уровни  ${}^3F_{1u}$ ,  ${}^3F_{2u}$ ,  ${}^3E_u$  и  ${}^1F_{1u}$  приводит соответственно к возникновению  $A$ -,  $B$ - и  $C$ -полос электроно-колебательного поглощения.  $B$ -полоса возникает благодаря снятию запрета с перехода на уровни

${}^3F_{2u}$ ,  ${}^3E_u$  колебаниями решетки (см. гл. 7). В кристаллах типа КС1—Т1 компонента расщепления  ${}^3F_{2u}$  уровня  ${}^3P_2$  лежит ниже, чем  ${}^3E_u$  [803].

На основании формул (28) может быть получено соотношение Сугано [343], выражающее отношение сил осцилляторов ( $f$ ) С- и А-полос:

$$R_{CA} = \frac{f_C}{f_A} \cdot \frac{E_m^x(A)}{E_m^x(C)} = \frac{4 - 2x - \sqrt{6 - 2(2x - 1)^2}}{2 + 2x - \sqrt{6 - 2(2x - 1)^2}}, \quad (6.42)$$

через параметр

$$x = \frac{E_m^x(B) - E_m^x(A)}{E_m^x(C) - E_m^x(A)}, \quad (6.43)$$

характеризующий взаимное положение полос поглощения. Формула (42) не зависит от конкретного пути построения волновых функций примесного центра. Однако нельзя ожидать слишком хорошей выполнимости этой формулы, поскольку радиальные функции для А-, В- и С-уровней, несомненно, неоднаковы и это может вызвать вполне заметные различия в разности энергий взаимодействия с остальным кристаллом  $\Delta^p W_1$  для них. Подробное исследование действительно показало [52], что экспериментальные данные по целому ряду щелочно-галонидных фосфоров с активаторами  $\text{In}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  удовлетворяют в общих чертах (42).

## § 2. Результаты для взаимодействий ионов в системах типа КС1—Т1

По описанной методике наиболее подробный расчет был проведен [156] для  ${}^1A_{1g^-}$  и  ${}^3F_{1u^-}$ -состояний центра КС1—Т1. Равновесное расстояние между соседними нонами в КС1 при  $T=25^\circ\text{C}$  равно  $a=3,145 \text{ \AA}=5,944 \text{ а. е.}$  и определяет конфигурацию ядер ( $R^0$ ). Были использованы приближенные волновые функции  $\text{Tl}^+$  работы [309] \*) и ионов КС1 из [300]. Полученные результаты суммированы в табл. 6.1.

Все результаты приведены здесь в атомных единицах ( $e=\hbar=m=1$ ).

\*) В табличном виде они приведены в [442].

В работе [156] был использован ряд приближений. В возбужденном состоянии  $6p$ -электрон  $Tl^+$  предполагался распределенным с равной вероятностью по вырожденным компонентам  $^3F_{1u}$  уровня, т. е. непосредственно рассчитывались величины типа  $W^{от} + \frac{1}{3}(^1W + 2^2W)$ . Константы вандерваальсовского взаимодействия были взяты

Таблица 6.1

Рассчитанные параметры межионных взаимодействий в КСI—Tl

	$W_M$	$\frac{1}{6}W_{эп}$	$\frac{1}{6}W_{обм}$	$\frac{1}{6}W_S$	$W_B$	$W_i(R^6)$
$Tl^+(^1A_{1g})$	-0,2940	-0,0079	-0,0322	0,0548	-0,0317	-0,2375
$Tl^+(^3F_{1u})$	-0,2940	-0,0130	-0,0413	0,0577	-0,0486	-0,3222
$K^+$	-0,2940	-0,0015	-0,0087	0,0170	-0,0086	-0,2618
	$\left. \frac{1}{6} \frac{\partial W_{эп}}{\partial q} \right _0$	$\left. \frac{1}{6} \frac{\partial W_{обм}}{\partial q} \right _0$	$\left. \frac{1}{6} \frac{\partial W_S}{\partial q} \right _0$	$\left. \frac{\partial W_B}{\partial q} \right _0$		
$Tl^+(^1A_{1g})$	0,0145	0,0524	-0,0978	0,0043		
$Tl^+(^3F_{1u})$	0,0188	0,0604	-0,0968	0,0066		
$K^+$	0,0033	0,0175	-0,0378	0,0012		
	$\left. \frac{1}{12} \frac{\partial^2 W_{эп}}{\partial q^2} \right _0$	$\left. \frac{1}{12} \frac{\partial^2 W_{обм}}{\partial q^2} \right _0$	$\left. \frac{1}{12} \frac{\partial^2 W_S}{\partial q^2} \right _0$	$\left. \frac{1}{12} \frac{\partial^2 W_B}{\partial q^2} \right _0$		
$Tl^+(^1A_{1g})$	-0,0108	-0,0410	0,0738	-0,0025		
$Tl^+(^3F_{1u})$	-0,0121	-0,0471	0,0713	-0,0039		
$K^+$	-0,0025	-0,0145	0,0366	-0,0007		

из [800], а для возбужденного  $Tl^+$  рассчитаны со значением поляризуемости  $\beta_0^* = 5,37 \text{ \AA}^3$  [144]. Обменная энергия рассчитывалась в приближении (11), причем для взаимодействия  $Tl^+$  с  $Cl^-$  учитывалось перекрывание  $6p$ -,  $6s$ -,  $5d$ - и  $5p$ -оболочек  $Tl^+$  с  $3p$ - и  $3s$ -оболочками  $Cl^-$ . Между ионами основания учитывалось перекрывание  $3p$ -оболочек  $Cl^-$  с  $3p$ -,  $3s$ -,  $2p$ -оболочками  $K^+$  и  $3s$ -оболочки  $Cl^-$  с  $3p$ - и  $3s$ -оболочками  $K^+$ . При расчете  $S$ -энергии учитывалось также перекрывание с  $5s$ -оболочкой  $Tl^+$ , ряд интегралов для внутренних оболочек рассчитывался в приближении (11).

На основании табл. 6.1 и других подобных расчетов [159, 335] можно сделать следующие заключения о силах взаимодействия в системе типа  $KCl-Tl$ . По своему знаку силам отталкивания между ионами отвечает только  $S$ -энергия. Сумма ( $W_{\text{с}} + W_{\text{обм}} + W_{\text{в.п}}$ ) также обладает этим свойством — она соответствует борн-майеровской энергии отталкивания, однако содержит вклады разных знаков. Заметное перекрывание  $Tl^+$  с  $Cl^-$  приводит к значительным взаимодействиям между ними и лишь в сумме их энергия много меньше  $W_{\text{м}}$ . Неточечные взаимодействия между  $K^+$  и  $Cl^-$  несколько меньше по сравнению со случаем использования волновых функций свободных ионов [219], так как учет влияния поля кристалла уменьшает электронную плотность в области перекрывания.

В пределах величины смещений  $|q| = 0,4$  а. е. расчетные точки энергий взаимодействия ионов укладываются хорошо на отрезки парабол, т. е. гармоническое приближение соблюдается хорошо.

Возбуждение  $Tl^+$  приводит к преимущественному росту сил притяжения с окружающими ионами  $Cl^-$ . В результате  $W_1(Tl^+, {}^3F_{1u}) < W_1(Tl^+, {}^1A_{1g})$ , т. е. за счет статического взаимодействия примеси с окружающим кристаллом возбужденное состояние понижается больше, чем основное. Другими словами, расстояние между энергетическими уровнями катионных примесей типа  $Hg^0$  в щелочно-галогидных кристаллах уменьшается по сравнению со свободными ионами.

Экспериментально этот эффект хорошо известен [43]. Он является первопричиной смещения полос поглощения активаторов в длинноволновую сторону по сравнению со свободными ионами.

Наиболее чувствительным слагаемым к детальной структуре внешних электронных оболочек ионов в энергии взаимодействия является  $W_{\text{в.п}}$ . Весьма чувствительна и обменная энергия, она обусловлена главным образом перекрыванием самых внешних оболочек ионов. С другой стороны,  $S$ -энергия зависит в большой степени от полной пространственной протяженности ионов. Отсюда понятно, почему при возбуждении ртутеподобных ионов (обладающих довольно плотным остовом и достаточно «близкими» к нему оптическими электронами, из которых один переходит на более высокую орбиту) в окружении  $Cl^-$  пре-

нмущественно возрастают  $|W_{з.п}|$  и  $|W_{обм}|$ . Расчет для двухвалентного активатора [158] на примере KCl—Ge<sup>2+</sup> показал, что «сжатие» энергетических интервалов здесь относительно большое (ионы с избыточным положительным зарядом более компактны) и это отвечает наблюдаемой закономерности.

Однако этот эффект, по всей видимости, не универсален. При другой электронной структуре примесного иона (внешняя оптическая *d*-оболочка, например), образовании сложных ковалентных связей с окружением и т. д. положение может быть иное. Следует заметить, что маделунговское поле кристалла может также способствовать или противодействовать образованию специфических связей примеси с окружением. Например, для анионных примесей оно может стабилизировать возбужденные состояния примеси в области дискретного спектра (отсутствующие у свободного иона).

Химическую связь в системе KCl—Tl можно назвать ионной условно, поскольку перекрывание электронных облаков Tl<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> заметно. Вопрос о возможности образования ионами типа Tl<sup>+</sup> доли ковалентной связи с окружением в щелочно-галогидных кристаллах не ясен. Высказывались различные соображения [46, 804—807]. Во всяком случае роль ковалентных эффектов должна расти в ряду Cl<sup>-</sup> → Br<sup>-</sup> → I<sup>-</sup> анионов оснований.

Имея в своем распоряжении энергии взаимодействия ионов, легко рассчитать энергию связи кристалла. Сравнение ее теоретического значения с экспериментальным позволяет, в известной мере, судить о качестве рассчитанных взаимодействий ионов. Кроме того, из расчета энергии связи определяется теоретическое значение постоянной решетки. Если пренебречь изменением внутренних энергий ионов в кристалле и считать перекрывающимися только ближайшие соседи, то энергия связи одного моля KCl равна ( $L$  — число Авогадро)

$$E_{\text{реш}}(a) = L \{ \overline{W_M} + 6 [W_{з.п}^{+-} + W_{обм}^{+-} + W_S] + W_B + W_{DQ} \}, \quad (6.44)$$

где опущен вклад нулевых колебаний и в целях полноты добавлен член дипольно-квадрупольных взаимодействий [796]. Условие  $\partial E_{\text{реш}}/\partial a = 0$  определяет равновесное при  $T=0$  значение  $a_0$  и энергию связи кристалла  $|E_{\text{реш}}(a_0)|$ .

Найденное значение  $a_0 = 3,25 \text{ \AA}$  превышает экспериментальное значение  $a_0 = 3,12 \text{ \AA}$  при  $0^\circ\text{K}$  на 4%, а теоретическое значение энергии связи  $169,0 \text{ ккал/моль}$  весьма близко к экспериментальному  $167,8 \text{ ккал/моль}$  [808].

На основании рассчитанных взаимодействий между  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Cl}^-$  могут быть проведены аналогичные расчеты для кристалла  $\text{TlCl}$ , если пренебречь различием волновых функций в  $\text{KCl-Tl}$  и  $\text{TlCl}$  вследствие различия маделунговских полей. Результаты расчета [304] приведены в табл. 6.2. Здесь приведено также значение  $E_{\text{реш}}$  для

Таблица 6.2

Энергия решетки кристалла  $\text{TlCl}$  в различных модификациях

Структура	$E_{\text{реш}} \left( \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right)$	$E_{\text{реш}}^{\text{эксп}} \left( \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right)$	$a_0 (\text{Å})$	$a^{\text{эксп}} (\text{Å})$
CsCl	171,5	170,9	3,40	3,33
NaCl	168,4	—	3,38	—

гипотетической структуры типа  $\text{NaCl}$  кристалла  $\text{TlCl}$ . Квантовомеханическая теория позволяет объяснить факт стабильности решетки типа  $\text{CsCl}$  у кристалла  $\text{TlCl}$ . Расчет Майера на основании классической теории не оказался здесь успешным [800]. Полученные описанным путем энергии взаимодействий ионов могут служить также для вычисления характеристик фоновых спектров чистых кристаллов «из первых принципов».

Оценка точности вычисления сил взаимодействий ионов должна, вообще говоря, производиться для каждой работы в отдельности, ввиду значительного разнообразия приближений у различных авторов. Данные табл. 6.1 удовлетворительны, по-видимому, хотя бы для взаимодействий ионов в основном состоянии и будут использованы в следующем параграфе для расчета свойств центра  $\text{KCl-Tl}$ .

### § 3. Расчет свойств центра $\text{KCl-Tl}$ . Спектры поглощения и люминесценции

1. Искажение решетки и адиабатический потенциал. В одноосцилляторном приближении квазимолекулярной модели по формулам (4.69) — (4.79) рассчитан [156]

адиабатический потенциал центра KCl—Ti в  ${}^1A_{1g}$ - и  ${}^3F_{1u}$ -состояниях. Результаты приведены в табл. 6.3.

Ион  $Ti^{3+}$  в основном состоянии отодвигает окружающие ионы. Это естественно, так как ионный радиус  $Ti^{3+}$  больше, чем у  $K^{+}$ . Затухание искажения решетки в направлениях типа (100) происходит достаточно быстро,

Таблица 6.3

Расчитанные параметры адиабатических потенциалов KCl—Ti

	$q_{-}^0, \text{Å}$	$q_{+}^0, \text{Å}$	$\alpha$	$M/\mu$	$\frac{\omega_1}{10^{12} \text{сек}^{-1}}$	$1/2 M \omega_1^2 \left[ \frac{q_{-}^0}{\Delta b} \right]^2$
KCl—Ti( ${}^1A_{1g}$ )	0,093	0,040	0,456	1,21	3,66	0,16
KCl—Ti( ${}^3F_{1u}$ )	-0,065	-0,028	0,456	1,21	2,91	0,05

практически оно распространяется на расстояние 4—5  $\text{Å}$  от примеси. Сдвигами равновесных положений ионов типа (111) и (110) можно пренебречь [762]. Искажение решетки вокруг  $Ti^{3+}$  приводит к равновесному расстоянию  $(a+q_{-}^0) = 3,24 \text{ Å}$  между ним и ближайшими соседями.

Это значение близко к расстоянию  $3,22 \text{ Å}$  между  $Ti^{3+}$  и  $Cl^{-}$  в кристалле TiCl<sub>3</sub>, пересчитанном [42] на структуру типа NaCl. Активатор как бы навязывает вокруг себя расстояния между ионами, характерные для его галогенида соли. Рассчитанная величина искажения решетки нашла экспериментальное подтверждение в рентгенографических исследованиях [809]. Вклад ионов  $K^{+}$  типа (200) в эффективную массу колеблющейся системы равен  $0,21 \cdot 6M$ . Для возбужденного состояния  $Ti^{3+}$  преимущественно возрастают силы притяжения с окружением и  $Ti^{3+}$  их несколько «подтягивает».

Уменьшение разностей энергетических уровней примеси в кристалле и сдвиг равновесных положений ионов в возбужденном состоянии в сторону меньших расстояний вызваны одной и той же причиной. Поэтому эти два эффекта должны наблюдаться параллельно, а в случаях, когда под влиянием кристалла разности уровней примеси увеличиваются, следует ожидать  $(q_{-}^{0*} - q_{-}^0) > 0$ . Эксперимент подтверждает это заключение на ряде систем [810—813].

Частота полностью симметричного квазимолекулярного колебания  $\omega_1$  для основного состояния центра попадает в область продольных оптических колебаний КСl. Для возбужденного состояния эта частота заметно меньше и лежит в области интенсивного пика фононного спектра КСl.

На основании табл. 6.1 для изменений констант упругого центрального взаимодействия  $Tl^+$  с соседями получается  $P_1=1,03$  для основного и  $P_1=0,434$  для возбужденного состояний. Значение  $P_1$  для основного состояния несколько неожиданно — несмотря на значительное искажение решетки,  $Tl^+$  ведет себя в динамическом аспекте близко к изотопическому дефекту. Видимо, это в известной мере случайный по характеру эффект, поскольку отдельные слагаемые для взаимодействий  $K^+-Cl^-$  и  $Tl^+-Cl^-$  сильно различаются и лишь в сумме соответствующие вторые производные оказываются близкими. С другой стороны, абсолютное значение расчетной константы взаимодействия  $K^+-Cl^-$  является, по-видимому, слишком большим.

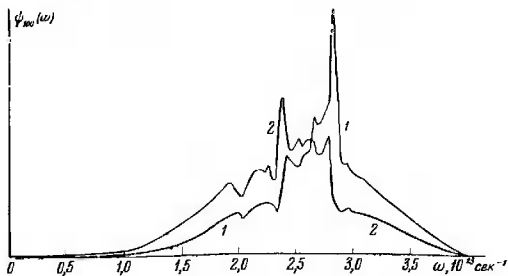


Рис. 6.1. Спектральная плотность квадрата смещения соседа  $Tl^+$  в  $A_{1g}$ -колебаниях для основного (1) и возбужденного (2) состояний  $Tl^+$ .

На рис. 6.1 приведена спектральная плотность квадрата смещения ближайшего соседа  $Tl^+$  в КСl для полно-

симметричных колебаний при указанных значениях  $P_1$  (кривая 1 — основное, 2 — возбужденное состояния). Расчет произведен на основании формулы типа (3.50) с использованием функций Грина из работы [564], полученных в оболочечной модели. Как видно, псевдолокальные колебания в КС1—Т1 выражены не очень хорошо (за исключением интенсивного пика для основного состояния). Рассчитанное значение квазимолекулярной частоты  $\omega_1$  для основного состояния превышает соответствующий интенсивный пик  $\psi_{100}(\omega)$  довольно значительно, а для возбужденного — близок к нему. Такой сдвиг квазимолекулярных частот в высокоэнергетическую сторону возникает, видимо, вследствие неточностей расчета (вторых производных от энергий взаимодействия) и в результате сравнения с  $\psi_{100}$ , полученного на основании модели оболочек.

Уменьшения  $\omega_1^*$  по сравнению с  $\omega_1$  следует ожидать и для других ртутеподобных центров в щелочно-галогидных кристаллах. Для  $F$ -центров вследствие уменьшения  $P_1$  эффективные частоты колебаний меньше и их изменение с электронным состоянием менее значительно (вообще говоря, здесь  $\omega_1^* > \omega_1$ ). В табл. 6.4 приведены эффективные частоты для основных состояний  $F$ -центров в некоторых кристаллах, определенные на основании (5.39) из экспериментальных данных [7].

Таблица 6.4

Экспериментальные значения эффективных частот полностью симметричных колебаний для основного состояния  $F$ -центров в некоторых кристаллах

Кристалл	$\omega_1, 10^{13} \text{ сек}^{-1}$	Кристалл	$\omega_1, 10^{13} \text{ сдк}^{-1}$
NaCl	2,76	КС1	1,76
КС1	1,86	КС1	1,60

Для получения правильного распределения частот нормальных колебаний, взаимодействующих с центром, необходим учет их возмущения со стороны дефекта.

Энергия замещения  $K^+$  ионом  $Tl^+$  в КС1 по (4.28) получается равной  $E_a = 0,50 \text{ эв}$ . В [132] классическим методом получено несколько меньшее значение. В общих

чертах квантовомеханический [156] и полуэмпирический [144] расчеты КС1—Т1 дают сходные результаты.

Для адиабатических потенциалов (4.76) КС1—Т1 в основном и возбужденном  ${}^3F_{1u}$ -состояниях получается (в единицах эв, Å)

$$\left. \begin{aligned} I({}^1A_{1g}|q) &= 18,0(q - 0,093)^2, \\ I({}^3F_{1u}|q) &= 4,34 + 11,4(q - 0,065)^2 \end{aligned} \right\} \quad (6.45)$$

Начало отсчета энергии выбрано в минимуме потенциальной кривой основного состояния. Разность внутренних энергий активатора при этом  $\Delta W_0 = 6,45$  эв.

**2. Спектры поглощения и люминесценции.** Рассчитанные по формуле (5.14) на основании (45)  $A$ -полосы поглощения и излучения КС1—Т1 при  $T = 298^\circ\text{K}$  показаны на рис. 6.2. Штриховой линией даны экспериментальные спектры [44]. По оси ординат для спектра поглощения отложен коэффициент поглощения, деленный на частоту, а для спектра излучения — его интенсивность в числе квантов, деленном на куб частоты.

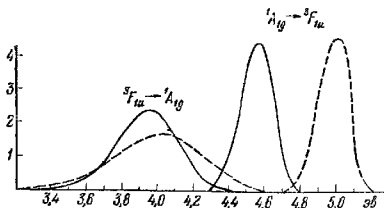


Рис. 6.2. Теоретические (сплошные линии) и экспериментальные (штриховые)  $A$ -спектры КС1—Т1.

Таким образом, уже в одноосцилляторном приближении теоретический спектр находится в неплохом согласии с экспериментальным. Это согласие улучшается и объяснение получает ряд более тонких свойств спектров, если учесть линейное взаимодействие с неполно-симметричными колебаниями (гл. 7). Полуширина спектра излучения заметно превышает полуширину спектра поглощения. Оба спектра спадают несколько медленнее в длинноол-

новую сторону. Эти свойства спектров вызваны тем, что  $\omega_1^* < \omega_1$ . Некоторые спектральные характеристики сравниваются с экспериментальными в табл. 6.5 (все величины в эВ).

Стоксовы потери ( $E_m^x - E_m^w$ ) достигают в данном случае нескольких десятков квантов полносимметричного

Таблица 6.5

Сравнение рассчитанных характеристик А-полос КС1—Т1 с экспериментальными

	$E_m^x$	$E_m^w$	$\delta_x$	$\delta_w$	$E_m^x - E_m^w$	$E_e$	$\delta_w \delta_x$
Теория	4,64	3,50	0,23	0,44	0,74	4,34	1,9
Эксперимент	5,02	4,06	0,23	0,51	0,96	4,58	2,2

колебания квазимолекулы. Энергия чисто электронного перехода  $E_e^*$ ) сравнивается с экспериментальным значением, определенным косвенно [44]. Вследствие значительных стоксовых потерь и достаточной ширины псевдолокальных колебаний в центрах типа КС1—Т1 не наблюдаются ни чисто электронная линия, ни колебательная структура спектров.

Однако изоэлектронный с  $Tl^+$  ион  $Bi^{3+}$  в СаО дает при 100°К полосы возбуждения и излучения с колебательной структурой, лучше выраженной для излучения и исчезающей при комнатной температуре [814, 815]. Проявляющиеся частоты колебаний меньше граничной частоты фононного спектра СаО, т. е. отвечают псевдолокальным колебаниям. Стоксовы потери в СаО—Ві малы: два-три колебательных кванта. В фосфоре СаS—Ві, где они составляют уже 5—6 квантов, колебательная структура спектров выражена гораздо хуже [815].

Спектры с ярко выраженной колебательной структурой как от псевдолокальных, так и локальных колебаний в щелочно-галогидных кристаллах дают редкоземельные ионы [816, 817] и некоторые молекулы [818—822]. Бесфононные линии были обнаружены у ряда центров окраски, например у  $R_2$ - и  $N$ -центров [54, 461, 823, 824]. Струк-

\*)  $E_e = I_0(^*F_{1u}) - I_0(^1A_{1g})$ .

тура в сопутствующем более или менее сплошном колебательном фоне отображает фонный спектр основания.

Для других систем имеется много примеров проявления псевдолокальных и локальных колебаний в квазилинейчатой структуре электронно-колебательных спектров [8].

Возвратимся к обсуждению свойств системы  $KCl-Tl$ . Точное описание температурной зависимости спектров является уже более сложным. Здесь необходим, вообще говоря, учет «дисперсии» частот квазимолекулярных колебаний. Следует принять во внимание также термическое расширение решетки, изменяющее исходное значение  $a$ . Расчет спектров  $KCl-Tl$  с использованием найденного теоретически (§ 1) значения  $a$  для  $KCl$  при  $0^\circ K$  дает также спектры, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными для  $4^\circ K$ . Влияние термического расширения решетки относительно мало. Наиболее чувствительно к другому исходному значению  $a$  величина  $(q_0^- - q_0^{*-})$ .

На основании формул (5.22) для полуширин спектров при  $0^\circ K$  получается  $\delta_x(0) = 0,15 \text{ эв}$ ,  $\delta_y(0) = 0,28 \text{ эв}$ , в то время как экспериментальные значения для  $4^\circ K$  равны 0,11 и 0,33 эв соответственно. Характеристические температуры, выше которых справедлива зависимость  $\delta \sim \sqrt{T}$ , оказываются около  $140^\circ K$  для спектра поглощения и  $110^\circ K$  для спектра излучения.

Экспериментально наблюдается длинноволновое смещение максимумов  $A$ -полос  $KCl-Tl$  с ростом температуры [40, 44]. Причиной к тому может служить обстоятельство  $\omega_\mu \neq \omega_\mu^*$  (см. (4.36)) и термическое расширение решетки. Изотропное изменение  $a$  вследствие термического расширения решетки влияет лишь на равновесные значения координат  $L_{1\kappa}$ -колебаний. Расчет показал, что отсюда следует увеличение расстояния между минимумами адиабатических потенциалов, а  $(q_0^- - q_0^{*-})$  уменьшается с ростом температуры. В итоге термическое расширение решетки дает небольшое смещение обоих полос в коротковолновую сторону, причем сдвиг спектра излучения больше. Коротковолновой вклад в это смещение дает и изменение частоты рассмотренного полносимметричного колебания. Правильное значение длинноволнового сдви-

га максимумов спектров получается лишь при учете изменения частот колебаний всех симметрий в  $\sum_j$  согласно (5.36). По (5.33) температурное смещение максимума полосы определяется одновременно смещением центра тяжести полосы и изменением ее асимметрии. Температурное изменение асимметрии определяется колебаниями, связанными с изменениями равновесных положений ионов, и дает коротковолновое смещение максимумов. Этот вклад (а также вклад термического расширения решетки) перекрывается смещением центра тяжести, определяемым равносильно всеми колебаниями модели [762] и являющимся длинноволновым. Например, для спектра поглощения получается смещение  $-8 \cdot 10^{-5}$  эв/град в согласии с экспериментом.

Влияние собственно термического сжатия решетки с понижением температуры должно быть аналогично сдвигу полосы при всестороннем сжатии. Например, для  $F$ -центров с ростом температуры  $E_m^*$  сдвигается в длинноволновую, а с ростом давления — в коротковолновую сторону [825]. Учитывая, что для  $F$ -центров частоты колебаний  $\omega_\mu$  при электронном переходе изменяются гораздо меньше по сравнению с системами типа KCl—Tl, можно сделать вывод о доминирующей роли термического расширения решетки для температурного смещения  $F$ -полосы по сравнению с влиянием изменения заселенностей колебательных уровней вследствие  $\omega_\mu \neq \omega_\mu^*$ .

Изучение влияния давления на спектральные характеристики кристаллофосфора представляет возможность получения важной информации об его энергетических уровнях. Наиболее перспективно использование направленных деформаций (см. гл. 7). Всестороннее сжатие системы влияет в первом порядке только на сечение адиабатических потенциалов в направлении полностью симметричных колебаний. Изучению влияния всестороннего давления на спектры щелочно-галогидных и подобных им фосфоров посвящен ряд работ [810—813, 825—832].

Для  $A$ -полосы поглощения KCl—Tl наблюдается сдвиг в сторону меньших, а полосы излучения — в сторону больших энергий [810—812]. Такое направление сдвигов получается прямо на основании (45), если ограничиться столь малыми давлениями  $p$ , что существенны

только линейные по давлению изменения энергии. Действительно, выберем при рассмотрении спектра поглощения адиабатические потенциалы (4.76) центра в виде

$$I(q) = \frac{M\omega_1^2}{2} q^2, \quad I^*(q) = I(q_0) + \frac{M\omega_1^{*2}}{2} (q - q_0)^2, \quad (6.46)$$

где  $q_0$  означает разность равновесных координат для возбужденного и основного состояний ( $q_0 = q_0^* - q_0$ ). Давление вносит изменение координаты  $q$ , равное  $-\Delta q(p) < 0$ . Следовательно, изменение энергии поглощения в линейном приближении будет дано изменением энергии возбужденного состояния  $-M\omega_1^{*2} q_0 q$  при  $q = -\Delta q(p)$ . Рассуждая аналогично, для спектра излучения получаем

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_m^x(p) &= M\omega_1^{*2} q_0 \Delta q(p), \\ \Delta E_m^w(p) &= -M\omega_1^2 q_0 \Delta q(p). \end{aligned} \right\} \quad (6.47)$$

Сдвиг спектров поглощения и излучения противоположны по направлению. Если  $q_0 < 0$ , так же как по (45) для  $\text{KCl-Tl}$ , то  $\Delta E_m^x < 0$ . Тем самым опыты по всестороннему сжатию подтверждают вычисленное направление изменения полносимметричного искажения решетки в  ${}^3F_{1u}$ - и  ${}^1A_{1g}$ -состояниях. Из анализа экспериментальных данных можно определить, например,  $\Delta E_m^x$  и  $\Delta q(p)/q_0$  [813]. Для полосы поглощения  $\text{KCl-Tl}$  получается значение  $-0,52$  эв деформационного потенциала  $-M\omega_1^{*2} q_0^2$  взаимодействия с  $A_{1g}$ -колебаниями [376]. Теоретическое значение  $-0,57$  эв, получающееся на основании (45), находится в хорошем согласии с экспериментальным.

Однако далеко не во всех случаях можно ограничиться линейным приближением по  $p$ . Об этом свидетельствует ряд систем, у которых  $\Delta E_m^x$  и  $\Delta E_m^w$  имеют одинаковый знак [813]. В квадратичном по  $p$  приближении появляется зависимость чисто электронной энергии перехода от давления, а также зависимость эффективных поверхностей центра (фактически локальных сжимаемостей) от давления. Теория и анализ экспериментальных данных в этом направлении изложены в [813].

В работе [832] был проведен расчет влияния всестороннего давления на  $A$ -полосу  $\text{KCl-Tl}$  путем рассмотрения введения  $\text{Tl}^+$  в соответствующим образом сжатое

основание. Было получено согласие с экспериментом для полосы поглощения, но сдвиг полосы излучения оказался противоположным за счет неправильного поведения  $\Delta q(p)$ . Это означает, что расчет  $I(^3F_{1u}|q)$  основан на взаимодействиях ионов, несколько переоценивающих вклад сил притяжения при уменьшении  $q$  от значения 0.

Вид кристаллической структуры основания оказывает влияние на спектральные характеристики фосфора с определенным активатором [40, 828, 833, 834]. В системах типа КСI—TI под действием всестороннего сжатия происходит полиморфный переход от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl, А-полоса поглощения смещается при этом в коротковолновую сторону. Условие минимума рассчитанной энергии связи КСI в структуре типа CsCl определяет расстояние  $d=6,195$  а. е. между ближайшими соседями. В [329] был выполнен соответствующий пересчет спектров КСI—TI на структуру типа CsCl. Переход к последней при том же межионном расстоянии, как в структуре типа NaCl, дает длинноволновое смещение спектров. Увеличение  $d$  до равновесного значения при структуре типа CsCl возвращает чисто электронную энергию приблизительно к ее значению для структуры типа NaCl. Для спектра поглощения в итоге получается длинноволновой, а для спектра излучения — коротковолновой сдвиг (порядка 0,2 эв). Результаты расчета [329] следует сравнивать с экспериментальными данными [828, 829], экстраполированными по кривым для структуры типа CsCl к нулевому давлению.  $E_m^w$  претерпевает действительно коротковолновое, а  $E_m^*$  — длинноволновое смещение.

Спектры центров, образованных одним и тем же активатором в различных основаниях, подвержены заметному влиянию типа анионов, а от типа катиона зависят слабо (более заметно для спектра излучения) [40]. Такое положение естественно для центров малого радиуса рассматриваемой модели. Актуальная для электронно-колебательных переходов разность адиабатических потенциалов зависит от свойств ионов, с которыми изменяется перекрывание электронного облака примеси\*). В первую

\*) Поэтому для центров люминесценции не следует ожидать выполнения соотношений типа Айви [247].

очередь это анионы — ближайшие соседи примеси. Тип катиона влияет на спектр поглощения через изменение постоянной решетки, что приводит к незначительному коротковолновому сдвигу при ее увеличении. Для возбужденных состояний с большей вероятностью добавляется влияние прямого перекрытия примеси с катионами. Отсюда следует более заметное и сложное влияние катионов на спектры излучения.

Увеличение постоянной решетки и увеличение перекрытия примеси с соседями (анионы больших размеров, увеличение координационного числа) в системах типа  $KCl-Tl$  действуют на спектры в противоположную сторону. Первое делает систему более близкой к свободному состоянию и вызывает коротковолновое смещение спектров. Увеличение перекрытия усиливает «кристалличность» и вызывает длинноволновый сдвиг. В гомологическом ряду кристаллов  $KCl \rightarrow KBr \rightarrow KI$ , активированных  $Tl^+$ , электронному переходу сопутствует все большее относительное возрастание сил притяжения между примесью и окружением. Спектральные полосы в этом ряду смещаются действительно в длинноволновую сторону.

На примесном ядре  $Tl^{205}$  в  $KCl$  возможен, в принципе, эффект Мёссбауэра для  $\gamma$ -перехода с энергией 205 кэв [332]. Однако его вероятность оказалась слишком малой для экспериментального обнаружения. В эффекте Мёссбауэра активны колебания  $F_{1u}$ -симметрии, в которых практически только  $Tl^+$  смещается по осям четвертого порядка. Частота этого колебания (рассчитанная в квази-молекулярной модели) попадает в область пика фоонного спектра поперечных акустических колебаний. Частота другого  $F_{1u}$ -колебания, в котором в основном сдвигаются ионы  $Cl^-$ , лежит в самой высокочастотной области, а частота  $F_{2u}$ -колебаний — в области акустических частот  $KCl$ .

Детальные расчеты спектров для остальных ртуть-подобных активаторов в щелочно-галогидных кристаллах до сих пор не были проведены.

Расчет энергий поглощения  $A$ -переходов в системах  $KCl-Tl$ ,  $KCl-In$ ,  $KCl-Ga$  был выполнен методом псевдопотенциала в [434]. В этих расчетах, однако, не принималось во внимание искажение решетки примесью

т. е. рассчитана разность  $I(^3F_{1u}) - I(^1A_{1g})$  при  $q=0$ , которая не может непосредственно сопоставляться  $E_m^*$ ;

$$E_m^* = I(^3F_{1u}|0) - I(^1A_{1g}|0) +$$

$$+ \frac{M\omega_1^{*2}}{2} (q_0^- - q_0^{-*})^2 + \frac{M\omega_1^2}{2} (q_0^-)^2 - \frac{M\omega_1^{*2}}{2} (q_0^{-*})^2.$$

Результаты расчета [434] наряду с экспериментальными значениями  $E_m^*$  (эв) приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Результаты расчета энергий А-переходов в некоторых фосфорах методом псевдопотенциала

	KCl—Tl	KCl—In	KCl—Ga
$I(^3F_{1u} 0) - I(^1A_{1g} 0)$	4,71	4,24	4,76
$E_m^*$	5,03	4,38	4,82

Для KCl—Tl дано значение, отвечающее учету корреляции электронов в  $^1A_{1g}$ -состоянии. Прибавляя к числу 4,71 эв вклад от влияния искажения решетки, равный 0,39 эв согласно результатам [156], получим  $E_m^* = 5,10$  эв в хорошем согласии с экспериментом. Оценка в [435] корреляционной энергии  $^1A_{1g}$ -состояния KCl—Tl весьма интересна. Оказывается, что эта поправка практически такая же, как в свободном активаторе, составляя  $\sim 3\%$  энергии  $^1S_0$ -состояния. Для возбужденного  $^3P_1$ -состояния корреляционная энергия весьма мала. Следовательно, в энергию перехода примесного центра данного типа от каз от одноэлектронного приближения может внести поправку около 10%.

#### § 4. Влияние $Tl^+$ на электронные состояния соседних ионов

Наличие активатора в ближайшей координационной сфере анионов основания является несомненно сильным возмущением для их внешних  $p$ -оболочек. В свете результатов § 2 гл. 2 встает вопрос о возможном отщеплении индуцированных локальных уровней от валентной зоны, связанных с соседями активатора. Упрощенный расчет для KCl—Tl был проведен в [333], где

пренебрегалось дисперсией валентной зоны (ширина валентной зоны действительно невелика \*) — порядка  $1 \text{ эВ}$ ).

Симметрия поля, действующего на ион  $\text{Cl}^-$ , расположенный в ближайшем соседстве с примесным  $\text{Ti}^+$ , будет  $C_{4v}$ . Вследствие искажения решетки расстояние между  $\text{Ti}^+$  и данным  $\text{Cl}^-$  равно  $a' = 6,120 \text{ а. е.}$ , а между  $\text{Cl}^-$  и  $\text{K}^+$  на этой же прямой  $a'' = 5,844 \text{ а. е.}$  (см. табл. 6.3). Остальные расстояния можно считать равными  $a = 5,944 \text{ а. е.}$

Функции  $3p$ -оболочки  $\text{Cl}^-$ ,  $\psi_x, \psi_y, \psi_z$  (ось  $z$  ориентирована по направлению  $\text{Ti}^+ - \text{Cl}^-$ ) образуют базисы представлений  $A_1(\psi_z)$  и  $E(\psi_x, \psi_y)$  группы  $C_{4v}$ . Следовательно, от валентной зоны могут в данном приближении отщепиться два уровня. Поскольку  $\text{Ti}^+$  имеет шесть эквивалентных ближайших соседей, возникает дополнительное вырождение, которое снимается взаимодействиями, ответственными за конечную ширину зоны. Если это расщепление меньше расстояния от затравочных индуцированных уровней до зоны, то локальный уровень  $6A_1$ , например, расщепится на три:  $A_{1g}, E_g, F_{1u}$  (в терминах группы  $O_h$ , центрированной на  $\text{Ti}^+$ ).

В упрощенной постановке задачи [333] вопрос сводится к расчету разности энергий  $3p$ -электронов  $\text{Cl}^-$  в кристалле в присутствии и отсутствии соседнего  $\text{Ti}^+$ . Необходимые взаимодействия можно рассчитать [330] по формулам, описанным в конце § 1 п. 1. Положение валентной зоны относительно уровня вакуума дается тогда выражением

$$E_0 = \epsilon_{3p} + W_M + 2 {}^{\text{II}}w(K^+, a) + 4 {}^{\text{I}}w(K^+, a), \quad (6.48)$$

а энергии отщепления локальных уровней от зоны —

$$\begin{aligned} \Delta E(A_1) &= \Delta W_M + {}^{\text{II}}w(\text{Ti}^+, a') + {}^{\text{II}}w(K^+, a'') - 2 {}^{\text{II}}w(K^+, a), \\ \Delta E(E) &= \Delta W_M + {}^{\text{I}}w(\text{Ti}^+, a') + {}^{\text{I}}w(K^+, a'') - 2 {}^{\text{I}}w(K^+, a), \end{aligned} \quad (6.49)$$

\*) Дырку в щелочно-галовидном кристалле можно рассматривать как электронный центр малого радиуса, вызывающий вокруг себя значительное искажение решетки в связи с перестройкой электронного состояния, приводящее к ее автолокализации. Напротив, электрон проводимости может рассматриваться как центр большого радиуса. Искажение решетки распространяется на многие ячейки, поляронная яма неглубокая и автолокализованное состояние не возникает.

причем  $\Delta W_M = -e^2 \left( \frac{1}{a'} + \frac{1}{a''} - \frac{2}{a} \right)$ . Здесь  $\epsilon_{3p}$  — внутренняя энергия  $3p$ -состояния  $Cl^-$ ,  $W_M$  — его маделунговская энергия взаимодействия с окружающей решеткой, а  $w$  — сумма энергий неточечных взаимодействий соответствующим образом ориентированного  $3p$ -электрона с поном, указанным вместе с расстоянием до него в скобках. Обменная и  $S$ -энергия рассчитывались с учетом перекрывания  $3p$ -функции  $Cl^-$  только с  $6s$ -оболочкой  $Tl^+$  и  $3p$ -оболочкой  $K^+$ . Расположение одноэлектронных энергий ионов, сдвинутых полем Маделунга  $KCl$ , следующее:  $\epsilon_{3p}^{Cl^-} + W_M = -0,443$ ;  $\epsilon_{3p}^{K^+} + W_M = -0,877$ ;  $\epsilon_{6s} + W_M = -0,410$ .

В результате вычислений было получено  $E_0 = -10,6$ ;  $\Delta E(A_1) = 0,72$ ;  $\Delta E(E) = 0,71$  (в эв), а собственно примесный уровень  $6s$ -электронов  $Tl^+$  оказался лежащим на  $\sim 0,5$  эв под  $E_0$ . Значение  $E_0$  очень близко к положению верхней границы валентной зоны, найденному в специальном расчете [63]. Таким образом,  $3p$ -состояние  $Cl^-$ , ориентированное по направлению к  $Tl^+$ , вызывает локальный уровень над, а при перпендикулярной ориентации — под валентной зоной. Внешние электроны  $Tl^+$  в кристалле связаны примерно столь же сильно, как и внешние электроны  $Cl^-$ , так что оптические электроны примесей в щелочно-галогидных кристаллах нельзя считать медленной подсистемой относительно электронов основания. Главный вклад в  $\Delta E$  дает несимметричная часть электростатической поправки (ср. (21)), содержащая взаимодействие квадрупольного момента  $3p$ -состояния  $Cl^-$  с разностью распределений зарядов  $Tl^+$  и  $K^+$ . Найденная величина расщепления в свете § 2 гл. 2 достаточно велика для существования аналогичных локальных уровней и при учете конечной ширины валентной зоны\*). По крайней мере это относится к  $\Delta E(A_1)$ .

На основании полученного расположения одноэлектронных уровней можно обсудить вопрос о локализации

\*) Несмотря на энергетическую близость  $1A_{1g}$ -уровня к зонным уровням и уровням, проистекающим от расщепления  $6\Delta E(E)$ , их существенного (статического) смешивания ввиду различий в симметрии ожидать нельзя.

дырок и некоторых кинетических процессах в области центра. Прежде всего следует сделать оговорку. Энергию дырочного состояния следует определить прибавлением к одноэлектронной энергии так называемой собственной энергии дырки, протекающей от электронной поляризации остова кристалла \*) [229]. Заключение о конечной локализации дырки (созданной, например, возбуждением в полосе  $\text{Ti}^+$ ) на соседних  $\text{Cl}^-$ , т. е. на уровнях  $\Delta E(A_1)$ , следующее из рассчитанных одноэлектронных энергий, должно быть подправлено учетом разности собственной энергии дырки на  $\text{Ti}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в  $\text{KCl}$ . Согласно [229] собственная энергия дырки на  $\text{Cl}^-$  в  $\text{KCl}$  положительна (1,42 эв). На эту величину следует сместить вверх валентную зону и индуцированные уровни. Оценить собственную энергию дырки на  $\text{Ti}^+$  трудно, но можно думать, что она также положительна и больше, чем для  $\text{Cl}^-$ : их разность может вполне достигать 1 эв и уровень  $6s$  иона  $\text{Ti}^+$  может лежать близко к  $\Delta E(A_1)$  с дыркой. При подобном положении должно возникать смешивание обоих уровней. Еще более значительное смешивание  $A_1$ -уровней от  $\text{Ti}^+$  и  $\text{Cl}^-$  может возникнуть вследствие учета разности «резонансных» интегралов взаимодействия между  $\text{Ti}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , если принять во внимание конечную ширину зоны. Это означает, что дырка будет в действительности локализоваться на «молекулярной орбите», построенной из  $6s$ -функции  $\psi_{6s}$  на  $\text{Ti}^+$  и полносимметричной комбинации  $\psi_{61}$ -функций типа  $\psi_{3p_z}$  на соседних  $\text{Cl}^-$ . Действительно, экспериментальные результаты по парамагнитному резонансу на дырке, локализованной в центре  $\text{KCl-Tl}$ , удалось описать волновой функцией вида [835]

$$\psi(A_{1g}) = N(\psi_{6s} - c_1\psi_{61} - c_2\psi_{62}), \quad (6.50)$$

где  $\psi_{62}$  — линейная комбинация симметрии  $A_{1g}$   $s$ -функций соседних  $\text{Cl}^-$ . Согласно [835]  $N=0,77$ ,  $c_1=1,22$ ,  $c_2=0,3$ , т. е. значительная «доля» дырки локализована на  $\text{Cl}^-$ . В других системах расположение индуцированных

\*) Поэтому для нахождения оптической щели между зоной проводимости и валентной зоной предлагалось соответствующую разность одноэлектронных энергий уменьшить на абсолютные значения суммы собственных энергий электрона и дырки [229].

уровней может быть другим. Например, как показал расчет, в  $KCl-Ga$  они, по всей вероятности, отсутствуют, а одноэлектронный уровень  $Ga^+(^1A_{1g})$  лежит выше  $3p$ -зоны  $Cl^-$ . Поэтому в  $KCl-Ga$  дырки должны хорошо захватываться на самом активаторе, т. е. вклад  $\psi_{\sigma 1}$  и  $\psi_{\sigma 2}$  в  $\psi(A_{1g})$  должен быть гораздо меньшим, чем в случае  $KCl-Tl$ . Это заключение согласуется с экспериментом [836, 837].

Захват дырок в области центра люминесценции согласуется с наличием электронной рекомбинационной люминесценции в рассматриваемого типа фосфорах и «эффектом запоминания места возбуждения» в полиактивированных фосфорах [838]. Начало внешнего теплового тушения электронной рекомбинационной люминесценции в области комнатных температур [839] свидетельствует о расщеплении уровней захвата дырок на несколько десятых электронвольт над валентной зоной.

Индукцированные локальные уровни  $6\Delta E(A_1)$  служат, по-видимому, исходным электронным уровнем для перехода, ответственного за  $D$ -полосу. Конечным состоянием при этом является комбинация возбужденного состояния аниона с возбужденными состояниями активатора и катионов. Следует также отметить, что ион  $Tl^+$  в основном состоянии может захватить электрон [42] (образуется внешняя конфигурация  $(6s)^2(6p)^1$ ). Основной уровень образующегося центра  $Tl^0$  лежит довольно близко к зоне проводимости, но все же возможны оптические переходы между уровнями этого центра, дающие длинноволновые полосы поглощения. Возбужденные уровни  $Tl$  частично лежат уже в области зоны проводимости [790].

Возможно, что дырочные полосы поглощения, отвечающие переходам с основного уровня активатора (лежащего достаточно высоко над валентной зоной) на индуцированные локальные уровни, проявляются у  $Kl-Tl$  [840]. Если предположить в этой системе аналогичное возникновение индуцированных уровней от каждой из расщепленных спин-орбитальным взаимодействием зон, то должны возникать четыре  $F_{1u}$ -уровня. Один из них лежит над нижней границей запрещенной зоны, а остальные двуют псевдолокальные состояния в валентной зоне. Такую картину удается сопоставить четырем дипольно разрешенным наблюдаемым полосам.

## § 5. Изоструктурные активаторные центры

Основания щелочно-галогидных кристаллофосфоров обладают часто хорошей смешиваемостью, в результате чего удается получить смешанные фосфоры [40], например, типа  $KBr \cdot KI - Tl$ . В таких системах активатор в узле кристаллической решетки может образовать набор так называемых изоструктурных центров в зависимости от расположения анионов двух сортов в его первой координационной сфере. Экспериментально известно, что при заданной концентрации компонентов основания числа различных изоструктур не подчиняются чисто статистическому распределению [840—842]. Расположение активатора типа  $Tl^+$  рядом с тяжелым анионом является энергетически более выгодным.

В условиях, когда должен быть представлен весь ряд возможных изоструктур, спектр поглощения смешанного фосфора показывает четыре максимума  $A_i$  ( $i=0, \dots, 3$ ) на интенсивном фоне [842]. Он обязан  $A$ -переходам в активаторе и переходит плавно в  $A$ -полосы соответствующих чистых фосфоров. Наличие «чужеродных» анионов в окружении активатора приводит к соответствующему расщеплению  ${}^3F_{1u}$ -состояния.

Энергию поглощения  $p$ -компоненты  $A$ -полосы в определенной изоструктуре можно согласно § 1 записать в виде

$$\Delta E_p = \Delta W_0 + \sum_g \Delta W_{1g}^{oct} - \frac{1}{2} \sum_g \{ \cos^2 \theta_g^p \bar{w}_g + \sin^2 \theta_g^p \bar{w}_g \} - \\ - \frac{e^2}{10} \sum_g [2 \cos^2 \theta_g^p - \sin^2 \theta_g^p] F_g, \quad (6.51)$$

где  $F_g = J_g - Z_g I_g$  (см. (23)). При этом учтено, что речь идет именно о переходе в триплетное  ${}^3F_{1u}$ -состояние, описываемое волновыми функциями (32). Соответствующие «анизотропные» матричные элементы, как нетрудно проверить (см., например, [964] и § 2 гл. 7), отличаются множителями  $(-1/2)$  от простых матричных элементов  $p$ -функций, возникающих, например, в случае  ${}^1F_{1u}$ -состояния. Ионы считаются фиксированными в своих равновесных положениях в искаженной решетке. Несмотря на разное искажение для различных изоструктур, взаимодействие примеси с определенным типом аниона можно

считать примерно одинаковым ввиду отмеченного уже на-вязывания активатором определенного расстояния между ними. Индекс  $g$  нумерует ближайшие соседи примеси; индексы  $l$  и  $t$  будут обозначать легкий и тяжелый анионы соответственно. Используя обозначения

$$\left. \begin{aligned} a &= \Delta W'_{1l} - \Delta W'_{1t}, & 2b &= {}^l\bar{w}_t - {}^t\bar{w}_l, \\ 2c &= {}^l\bar{w}_t - {}^l\bar{w}_l, & 2d &= \frac{e^2}{5}(F_l - F_t), \end{aligned} \right\} \quad (6.52)$$

выберем нуль энергии при половине расстояния

$$3(\Delta W'_{1l} + \Delta W'_{1t}) - \frac{1}{2}({}^l\bar{w}_l + 2{}^l\bar{w}_l + 2{}^t\bar{w}_t + 2{}^t\bar{w}_t)$$

между энергиями поглощения «чистых» систем с легкими и тяжелыми анионами. Энергии  $A$ -переходов в различных изоструктурах приведены в табл. 6.7 [843].  $N_t$  означает число тяжелых анионов ( $N_l + N_t = 6$ ) в окружении активатора, а через  $l_1$  и  $l_2$  обозначены положения  $A_0$ - и  $A_1$ -полос, интерпретация которых как отвечающих  $x$ -,  $y$ - и  $z$ -переходам в центре с  $N_t = 1$  наиболее достоверна [844]. Остальные энергии удастся выразить через  $l_1$  и  $l_2$ . При этом величина

$$L = \Delta E(N_t = 0) - \Delta E(N_t = 6) = 2l_1 + l_2, \quad (6.53)$$

что позволяет проверить применимость полученных соотношений на двух других, достоверно интерпретируемых полосах ( $A_0$ - и  $A_3$ -полосы в чистых фосфорах). Для системы  $KVg \cdot KI - Ti$  по [842]  $l_1 = 0,18$ ,  $l_2 = 0,05$ , а  $L = 0,40$  (эв), так что (53) хорошо выполняется\*).

Согласно табл. 6.7 величины расщеплений\*\*) в одном центре имеют тот же порядок, что и расстояния между полосами различных изоструктурных центров. Это приводит к весьма сложной структуре спектра в целом.

Нахождение электрона в  $z$ -компоненте возбужденного состояния  $Ti^+$  по соседству с тяжелым анионом оказывается энергетически более выгодным, чем при двух других ориентациях состояния. Это заключение согласуется с

\*) (53) выполняется с достаточной точностью и экспериментальными данными [842] для  $KCl \cdot KI - Ti$ .

\*\*) В результате принятых приближений имеются вырождения случайного характера.

Таблица 6.7

## Энергии переходов в изоструктурных центрах

$N_T$	Симметрия центра	$\Delta E_z$	$\Delta E_x$	$\Delta E_y$
0	$O_h$	$3a+b+2c=l_1+\frac{l_2}{2}$	$\Delta E_z$	$\Delta E_z$
1	$C_{4v}$	$2a+2c+2d=l_2$	$2a+b+c-d=l_1$	$\Delta E_x$
2	$C_{2v}$	$a+c+d=\frac{l_2}{2}$	$a+b-2d=l_1-\frac{l_2}{2}$	$\Delta E_z$
2	$D_{4h}$	$a-b+2c+4d=-l_1+\frac{3}{2}l_2$	$a+b-2d=l_1-\frac{l_2}{2}$	$\Delta E_x$
3	$C_{3v}$	0	0	0
3	$C_{2v}$	0	$-b+c+3d=l_2-l_1$	$-\Delta E_x$
4	$D_{4h}$	$-a+b-2c-4d=l_1-\frac{3}{2}l_2$	$-a-b+2d=-l_1+\frac{l_2}{2}$	$\Delta E_x$
4	$C_{2v}$	$-a-c-d=-\frac{l_2}{2}$	$\Delta E_z$	$=-l_1+\frac{l_2}{2}$
5	$C_{4v}$	$-2a-2c-2d=-l_2$	$-2a-b-c+d=-l_2$	$\Delta E_x$
6	$O_h$	$-3a-b-2c=-l_1-\frac{l_2}{2}$	$\Delta E_z$	$\Delta E_z$

направлением несимметричного искажения решетки в  $KCl-Tl^+ (^3F_{1u})$  в результате эффекта Яна—Теллера (§ 2 гл. 7). Центр с  $N_T=1$  напоминает  $F$ -центр, где полоса  $F_A(z)$  лежит также в более длинноволновой области, чем  $F_A(x, y)$  [845]. Замена катиона основания в окружении  $F$ -центра на более легкий приводит к понижению энергии основного состояния. Энергия возбужденного  $p_z$ -состояния, ориентированного по оси центра, понижается в еще большей степени, в то время как при перпендикулярной ориентации изменение ее невелико. В результате  $F_A(z)$ -полоса смещена относительно  $F_A(x, y)$ -полосы в сторону меньших энергий.

Для спектров  $KBr-KI-Tl$  на основании табл. 6.7 следует, что энергии переходов в центре с  $N_T=5$  весьма близки к экспериментальному положению полос  $A_2$  и  $A_3$ , т. е. к  $-0,06$  и  $-0,17$  эв соответственно. Однако общий характер спектра системы при достаточной концентрации

К1 удается согласовать с табл. 6.7 только в предположении, что центры с  $N_T=3$  возникают с малой вероятностью. Это предположение не лишено смысла, так как в изоструктурах с  $N_T=3$  возникает интенсивное отталкивание между более тяжелыми анионами (подавленной должна быть и вероятность возникновения центров типа  $N_T=2$ ,  $C_{2v}$ ). Эксперимент, по-видимому, подтверждает это заключение. Исследование поляризации сопряженных полос излучения смешанного фосфора в условиях, когда могли бы присутствовать все изоструктуры, не обнаружило осцилляторы, ориентированные по осям  $C_3$  и  $C_2$  [841].

Основные вклады в полосы  $A_i$  дают тогда следующие центры и переходы:

$$A_0\text{-полоса: } N_T=0, N_T=1(x, y), N_T=2(D_{4h}, x, y),$$

$$N_T=2(C_{2v}, x);$$

$$A_1\text{-полоса: } N_T=1(z), N_T=2(C_{2v}, z, y);$$

$$A_2\text{-полоса: } N_T=5(z), N_T=4(C_{2v}, z, x);$$

$$A_3\text{-полоса: } N_T=6, N_T=5(x, y), N_T=4(D_{4h}, x, y),$$

$$N_T=4(C_{2v}, y).$$

В работах [757, 758] в квазимолекулярной модели был проведен расчет искажения решетки и энергии связи изоструктурных центров с одним чужеродным анионом (симметрия  $C_{4v}$ ). Энергии взаимодействия между ионами брались по Борну — Майеру [695, 800, 808]. Структура рассматриваемых центров и качественная картина рассчитанного искажения решетки приведены на рис. 6.3, а и б для центров  $N_T=1$  и  $N_T=5$  соответственно (учитывались неточечные взаимодействия только между ближайшими соседями). Имеется 6 неэквивалентных по смещениям групп ионов: чужеродный анион ( $g=1$ ), активатор ( $g=2$ ), «поперечные» к оси центра анионы основания ( $g=5 \dots 8$ ), «поперечные» катионы основания ( $g=9 \dots 12$ ) и «продольный» анион ( $g=4$ ) и катион ( $g=3$ ) основания. Вычисленные сдвиги равновесных положений указанных ионов  $q_g^0$  из узлов идеальной решетки приведены в табл. 6.8 (в Å) наряду со средней частотой полносимметричных колебаний нарушенного кристалла  $\omega_1$  (в  $10^{13}$  сек $^{-1}$ ).

В центрах с тяжелым чужеродным анионом примесные ионы удаляются друг от друга. Удаляются также от

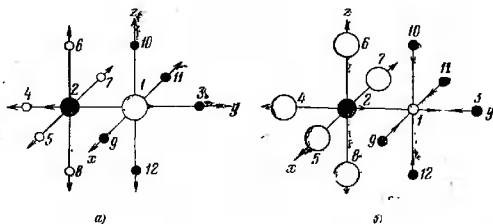


Рис. 63. Качественная картина искажения решетки в активаторном центре с одним тяжелым (а) и более легким (б) чужеродным анионом. Белые кружки — анионы; черные — катионы.

примесных и остальные ионы. Релаксация вокруг аннонной примеси значительна. Это указывает на невыгодность соседнего расположения тяжелых аннонов в более сложных изоструктурах.

Таблица 6.8

Эффективные частоты полносимметричных колебаний и искажение решетки для некоторых центров

	KCl—Tl, I	KCl—Tl, Br	KBr—Tl, I	KBr—Tl, Cl	KI—Tl, Cl	KI—Tl, Br
$\omega_1$	3,01	2,85	2,57	2,29	2,10	2,14
$q_1^0$	0,011	0,018	0,010	0,065	0,034	0,011
$q_2^0$	-0,031	-0,007	-0,022	0,008	0,021	0,015
$q_3^0$	0,187	0,072	0,118	-0,058	-0,122	-0,080
$q_4^0$	-0,066	-0,067	-0,018	-0,018	-0,006	-0,006
$q_6^0$	0,058	0,064	0,016	0,020	0,008	0,007
$q_{10}^0$	0,181	0,066	0,113	-0,059	-0,117	-0,079

В центрах с легким чужеродным анионом соседи  $\text{Ti}^+$  немного удаляются, а вокруг примесного аниона решетка заметно «впадает». Примесные ионы сдвигаются в одном направлении ( $\text{Ti}^+$  — легкий анион).

Сдвиги двадцати шести следующих соседей ионов квазимолекулы невелики (за исключением сдвигов вторых соседей чужеродного аниона) и отвечают направлению сдвигов ионов квазимолекулы. Неучтенные в расчете избыточные силы между чужеродным анионом и ближайшими соседями  $\text{Ti}^+$  приводят к их небольшому смещению по оси  $y$  (рис. 6.3).

Искажение решетки сопровождается в рассматриваемых центрах возникновением электрического дипольного момента.

Энергия образования сложного центра может быть здесь определена аналогично (4.28) как

$$E_3(\Pi, \text{Ч}) = [W_{\Pi\Pi} - W_{\Pi\text{А}} + W_{\text{ЧЧ}} - W_{\text{К,Ч}}]_0 - [W_{\text{IK}} - W_{\text{КА}} + W_{\text{IA}} - W_{\text{КА}}]_0 + [W_{\Pi\text{Ч}} - W_{\text{AK}}] - \frac{1}{2} \omega_1^2 y_{10}^2. \quad (6.54)$$

где  $\Pi$ ,  $\text{Ч}$ ,  $\text{К}$  и  $\text{А}$  означают активатор, чужеродный анион, катион и анион основания соответственно.  $W_i$  означает энергию взаимодействия указанного иона со всей остальной решеткой, а  $W$  — энергию неточечных взаимодействий между указанной парой ионов,  $\frac{\omega_1^2}{2} y_{10}^2$  определяет

выигрыш в энергии благодаря искажению решетки ( $y_{10}$  — соответствующая линейная комбинация  $q_R^0$ ). Если  $E_s(\Pi)$  и  $E_s(\text{Ч})$  — энергии образования невзаимодействующих между собой в кристалле примесных центров с активатором и чужеродным анионом соответственно, то энергия связи сложного центра по (4.29)

$$\Delta E_{\text{св}} = E_3(\Pi, \text{Ч}) - [E_s(\Pi) + E_s(\text{Ч})]. \quad (6.55)$$

Результаты расчетов этих величин сведены в табл. 6.9 (в  $\text{эВ}$ ).

Таким образом, ассоциирование  $\text{Ti}^+$  с тяжелым анионом энергетически выгодно, а с легким — невыгодно (несмотря на легкость образования соответствующих изолированных центров  $E_s < 0$ ), как следует и из эксперимен-

Таблица 6.9

Энергии замещения и связи некоторых изоструктурных центров

	KCl—Ti, I	KCl—Ti, Br	KBr—Ti, I	KBr—Ti, Cl	KI—Ti, Cl	KI—Ti, Br
$\frac{\omega_1^2}{2} y_{10}^2$	0,35	0,07	0,10	0,03	0,06	0,03
$E_3$ (П, Ч)	1,06	0,49	0,39	-0,30	-0,38	-0,27
$E_3$ (П)	0,11	0,11	-0,02	-0,02	-0,10	-0,10
$E_3$ (Ч)	1,01	0,40	0,43	-0,29	-0,30	-0,18
$\Delta E_{св}$	-0,06	-0,02	-0,02	0,01	0,02	0,01

тальных данных [840—842] \*). Центры с тяжелым примесным аннионом возникают с преобладающей над чисто статистической, а с легким аннионом — несколько подавленной вероятностью. Это обстоятельство находит свое выражение в подавленности длинноволновой части спектра изоструктурных центров относительно коротковолновой [842], даже при сравнении случаев наличия только центров с  $N_T=1$  и  $N_T=5$ .

## § 6. Искажение решетки около некоторых центров

Имеются многочисленные расчеты искажения решетки вокруг различных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах, выполненные различными методами и частично отмеченные в гл. 1. В табл. 6.10 приведены результаты для некоторых центров, встречающихся в кристаллофосфорах. Величина  $q_0$  означает сдвиг равновесного положения ближайшего соседа дефекта (в Å), а  $q'_0$  — следующего иона типа (200);  $q > 0$  отвечает удалению от дефекта. Крестик у ссылки означает квантомеханический расчет ( $F^*$  — возбужденный  $F$ -центр;  $\boxminus$  и  $\boxplus$  — анионная и катионная вакансии).

Как видно из табл. 6.10, в направлении (100) релаксация решетки затухает примерно на расстоянии пяти ионов от примеси. Экспериментально определяемый по-

\*) Для системы KCl—Ti, I из эксперимента [842] найдено  $\Delta E_{св} = (0,07 \pm 0,01)$  эв в хорошем согласии с теоретическим значением.

Таблица 6.10

Результаты расчетов искажения решетки вокруг различных центров

Система	$q_0$	$q_0'$	Система	$q_0$	$q_0'$
KCl—H <sup>-</sup> [349] <sup>+</sup>	-0,022	—	KCl—I <sup>-</sup> [758]	0,143	0,023
KCl—F [231] <sup>+</sup>	0,037	—	KCl—Br <sup>-</sup> [758]	0,063	0,009
KCl—F* [231] <sup>+</sup>	0,318	—	KBr—I <sup>-</sup> [758]	0,090	0,018
KCl—Ga <sup>+</sup> [159] <sup>+</sup>	0,038	0,016	KBr—Cl <sup>-</sup> [758]	-0,061	-0,012
KBr—Tl <sup>+</sup> [758]	0,032	0,006	KI—Cl <sup>-</sup> [758]	-0,142	-0,032
KI—Tl <sup>+</sup> [758]	0,020	0,004	KI—Br <sup>-</sup> [758]	-0,089	-0,020
KCl—Ge <sup>2+</sup> [158] <sup>+</sup>	-0,57	-0,19	KCl— $\Xi$ [158]	0,125	-0,001
NaCl—Ag <sup>+</sup> [335] <sup>+</sup>	0,066	—	KCl— $\text{田}$ [158]	0,077	-0,025

рядок радиуса искаженной области кристалла такой же [846, 847]. Большинство из данных табл. 6.10 не требует особых комментариев, поскольку направление эффекта можно предвидеть на основании учета ионных радиусов и т. д. Примечательна малость искажения решетки в KI—Tl.

Обычно иону Ga<sup>+</sup> приписывают меньший, чем у K<sup>+</sup>, ионный радиус. Но сравнение электронных плотностей этих ионов показывает все же, что Ga<sup>+</sup> имеет более протяженный ионный радиус и вызывает, следовательно, легкое раздвижение решетки вокруг себя. Для KCl—Ga  $E_s=0,03$  эв.

Искажение решетки ионом Ge<sup>2+</sup> без компенсации избыточного заряда было бы весьма большим, в основном как следствие наличия избыточного заряда. В действительности Ge<sup>2+</sup> ассоциируется с катионной вакансией. Последнее повышает уровень  $^1A_{1g}$  на 4—5 эв (основной уровень самого Ge<sup>2+</sup> лежит на  $\sim 8$  эв под 3p-зоной Cl<sup>-</sup>), но он остается все же ниже 3p-зоны Cl<sup>-</sup>. Освобождение электронов с подобного центра крайне затруднительно. Экспериментально известно, что из центров с двухвалентным активатором электроны после оптического возбуждения не освобождаются теплом [836]. Следует также ожидать, что адиабатические потенциалы подобных центров не будут гармоническими в актуальной для образования спектров области. Это может служить причиной относительного увеличения стоксовых потерь [42, 43].

Интересен характер искажения решетки около вакансий. Ближайшие соседи от них удаляются. Это вызвано сильным взаимодействием с избыточным зарядом вакансии, превалирующем над исчезновением короткодействующих сил отталкивания. Ионы же типа (200), имеющие заряд обратного по сравнению с эффективным зарядом вакансии знака, немного приближаются к вакансиям. Энергии образования вакансий в КСl, рассчитанные на основании энергий взаимодействия ионов основания из [156], равны  $E_s(\oplus) = 4,18$  и  $E_s(\ominus) = 4,66$  (эв). Для катионной вакансии она меньше, так как ее ближайшее окружение более поляризуемо. Вакансии возмущают высокочастотную часть фононного спектра основания, например, для КСl  $\omega_1(\ominus) = 3,20$ ,  $\omega_1(\oplus) = 3,91$  ( $10^{-13}$  сек $^{-1}$ ).

Знание характера искажения около вакансий позволяет также понять сильное удаление соседних ионов для возбужденного состояния  $F$ -центра. В процессе релаксации решетки в возбужденном  $F$ -центре электронная волновая функция сильно расплывается [228] (см. гл. 7). В области анионной вакансии остается лишь весьма незначительная доля компенсирующего электронного заряда и искажение решетки напоминает имеющееся для вакансии. Искажение решетки  $F$ -центром в основном состоянии может быть экспериментально исследовано также путем прямого измерения изменений в постоянной решетки по методу дифракции рентгеновских лучей и плотности (массы) кристалла [848]. Эксперимент подтверждает заключения теории.

Картина искажения и энергия связи комплексов из соседних двухвалентного примесного катиона и катионной вакансии рассчитывались в [849] для систем типа КСl —  $\text{Ca}^{2+}$ , КСl —  $\text{Sm}^{2+}$ . Вокруг  $\text{Me}^{2+}$  возникает впадина решетки, а вокруг вакансии — расталкивание решетки. Эти сдвиги векторно складываются, вызывая «нормальной» величины искажение решетки вокруг примесных узлов. Однако ввиду сильного электростатического притягивания избыточных зарядов вакансии и  $\text{Me}^{2+}$  сильно сближаются по связывающему их направлению  $S_2$ . Наличие этих сдвигов, величина которых может достигать  $\sim 0,4 a$ , может быть установлено на основании анализа спектроскопических данных [629, 850].

Вообще в центрах с избыточными зарядами могут часто возникать столь большие сдвиги равновесных положений ионов, что разложения энергий по смещениям из узлов идеальной решетки теряют смысл.

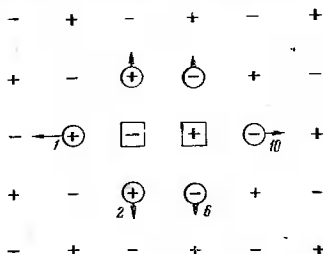


Рис. 6.4. Качественная картина искажения решетки вокруг пары разноименных вакансий (плоское сечение).

Наконец, опишем результаты расчета искажения решетки около пары соседних катионной и анионной вакансий в КС1 [160]. Структура центра (симметрия  $C_{4v}$ ) в плоском сечении наряду с характером искажения ближайшей координационной сферы показаны на рис. 6.4. Для катиона на оси центра  $q_1^0 = 0,121$ , для «поперечных» катионов  $q_2^0 = 0,024$ , «поперечных» анионов  $q_6^0 = 0,008$  и для аниона на оси центра  $q_{10}^0 = 0,067$  (Å).

Сдвиги крайних ионов на оси дефекта немного меньше, чем около соответствующих изолированных вакансий. Это объясняется влиянием вакансии одноименного знака на расстоянии  $2a$ . Для ионов средних групп  $q^0$  гораздо меньше ввиду сильного притяжения со стороны избыточного заряда и поляризации от «чужой» вакансии на расстоянии  $\sqrt{2}a$ . Неучтенные в [160] «косые» составляющие добавочной силы должны привести к некоторому сближению ионов типа 2 и 6. Вследствие их большей поляризуемости сдвиги анионов меньше. Энергия образования парной вакансии в КС1 равна  $E_s = 8,73$  эв, а энергия связи  $\Delta E_{св} = -0,73$  эв.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕНТРОВ, СВЯЗАННЫЕ С ВЫРОЖДЕННОСТЬЮ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И НЕАДИАБАТИЧНОСТЬЮ

### § 1. Эффект Яна — Теллера в примесных центрах

**1. Основные формулы.** Вырожденность или квазивырожденность (энергетическая близость) электронных состояний кристалла с примесным центром приводит в связи с взаимодействием с неполносимметричными колебаниями к ряду физических эффектов. С другой стороны, в подобных условиях нарушается адиабатическое приближение и может возникать колебательное смешивание электронных уровней, приводящие к существенным отклонениям от приближения Кондона.

Вследствие взаимодействия орбитально вырожденного электронного состояния примесного центра с неполиосимметричными колебаниями решетки возникает несимметричное искажение решетки и расщепление адиабатического потенциала — эффект Яна — Теллера [361]\*. Пусть это вырождение вызвано одним электроном. Адиабатический потенциал примесного центра (4.19) можно считать уже минимизированным относительно полиосимметричных колебаний. Изложение будет удобно вести в терминах квазимолекулярных колебательных координат, т. е.

$$I(y) = I(y_1) + \sum_{i,g} \frac{F_{ig}}{\sqrt{M_g}} \sum_{\mu \neq 1} B_i(g|\mu) y_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 1} \omega_\mu^2 y_\mu^2, \quad (7.1)$$

где  $I(y_1)$  — адиабатический потенциал полносимметричных колебаний (4.64). Далее необходимо решить вопрос о построении правильной линейной комбинации

$$\sum_{i=1}^t a_i \psi_i(r), \quad \sum_{i=1}^t a_i^2 = 1, \quad (7.2)$$

\*) Обстоятельный обзор по эффекту Яна — Теллера в комплексах и различного сорта примесных центрах кристалла написан Старджем [851].

$l$ -кратно вырожденных функций  $\psi_l$  электрона примеси, подлежащей использованию в многоэлектронной функции. Вместо вычисления  $F_{lg}$  при фиксированном распределении электронного заряда примеси теперь необходимо рассматривать матричные элементы вида (4.31). Соответствующий оператор возмущения  $V_\mu$  (см. (4.32)) получается (если учесть отсутствие вкладов от взаимодействия ядра примеси, ее замкнутых электронных оболочек и  $s$ -электронов вне их во взаимодействие с неполносимметричными колебаниями) путем усреднения оператора

$$e^2 \sum_{l, g \neq 0} \nabla_g |r - R_g - r'|^{-1} - Z_g |r - R_g|^{-1} B_l(g|\mu \neq 1) \quad (7.3)$$

по координатам всех электронов, за исключением обуславливающего вырождение. Первый и третий члены в (1) можно положить вычисленными с усредненным по направлениям распределением заряда примеси. Если пренебречь обменными эффектами и вкладом неортогональности волновых функций ионов (которые частично компенсируются), оператор  $V_\mu$  приобретает простой вид [319]

$$V_\mu = \sum_{l, g} \nabla_g \left[ \frac{e[e_g + \Omega_g(|R_g - r|)]}{|r - R_g|} \right] B_l(g|\mu). \quad (7.4)$$

С учетом определения  $\Omega_g$  по (6.7) отсюда получается

$$V_\mu = e \sum_g e_g \Phi_g(|r - R_g^0|) \frac{(r - R_g^0)}{|r - R_g^0|} B(g|\mu), \quad (7.5)$$

где

$$\Phi_g(\xi) = 1 - \frac{e}{e_g} \int_{\xi}^{\infty} u_g(r) dr. \quad (7.6)$$

Энергетическая поправка  $\Delta E$  к адиабатическому потенциалу (линейная по смещениям ионов) от неполносимметричных колебаний определяется решением системы уравнений

$$\sum_l \left( \sum_{\mu \neq l} V_\mu^{ll'} y_\mu - \Delta E \delta_{ll'} \right) a_l = 0, \quad (7.7)$$

где

$$V_\mu^{ll'} = \int \psi_l^*(r) V_\mu \psi_{l'}(r) dr. \quad (7.8)$$

Величина  $e_g \Phi_g$  в (5) играет роль эффективного заряда иона номера  $g$  с учетом его неточечности, т. е.  $V_\mu$  в виде (5) является обычным видом этого оператора в духе теории кристаллического поля [2—4]. Целесообразно усреднить  $\Phi_g$  по полярным углам:

$$\bar{\Phi}_g(r) = 1 - \frac{e}{2\epsilon_g R_g^0 r} \int_{|R_g^0-r|}^{|R_g^0+r|} \xi d\xi \int_{-\xi}^{\xi} u_g(r') dr', \quad (7.9)$$

а  $(r - R_g^0) |r - R_g^0|^{-3}$  в (5) разложить в ряд по степеням  $r$  при  $r < R_g^0$ . Учитывая еще, что члены, содержащие нечетные степени  $r$ , не дают вклада в эффект Яна — Теллера (согласно (4.33)  $\Gamma_\mu$  четны), получим

$$\begin{aligned} V_\mu = e \sum_g e_g \bar{\Phi}_g(r) & \left\{ \frac{3}{2(R_g^0)^4} \left[ \frac{2}{R_g^0} (R_g^0 r) r + r^2 \frac{R_g^0}{R_g^0} - \right. \right. \\ & - \left. \frac{5}{(R_g^0)^3} (R_g^0 r)^2 R_g^0 \right] + \frac{5}{8(R_g^0)^6} \left[ -3r^4 \frac{R_g^0}{R_g^0} - \right. \\ & - \left. 12 \frac{r^2}{R_g^0} (R_g^0 r) r + 42 \frac{r^2}{(R_g^0)^3} (R_g^0 r)^2 R_g^0 + \frac{28}{(R_g^0)^3} (R_g^0 r)^3 r - \right. \\ & \left. \left. - \frac{63}{(R_g^0)^5} (R_g^0 r)^4 R_g^0 \right] + \dots \right\} B(g|\mu) \quad (7.10) \end{aligned}$$

при  $r < R_g^0$  и

$$\begin{aligned} V_\mu = e \sum_g e_g \bar{\Phi}_g(r) & \left\{ \frac{1}{r^3} \left[ \frac{3}{r^2} (R_g^0 r) r - R_g^0 \right] + \right. \\ & + \frac{1}{2r^6} \left[ 3(R_g^0)^2 R_g^0 - 15 \frac{(R_g^0)^2}{r^2} (R_g^0 r) r + \frac{35}{r^4} (R_g^0 r)^3 r - \right. \\ & \left. \left. - \frac{15}{r^2} (R_g^0 r)^2 R_g^0 \right] + \dots \right\} B(g|\mu) \quad (7.11) \end{aligned}$$

при  $R_g^0 < r$ .

Для дальнейших вычислений необходимо уточнить модель центра.

2.  $F_{1u}$ -состояние октаэдриального центра. Пусть вырожденное электронное состояние катионной примеси в

решетке типа NaCl имеет симметрию  $F_{1u}$ , т. е. типа конечных состояний  $A$ - и  $C$ -переходов в KCl—Tl. Тогда  $[F_{1u}^2]_s = A_{1s} + E_g + F_{2g}$ , и по (4.33) возбужденное состояние примеси может быть подвержено эффекту Яна — Теллера в связи с колебаниями  $E_g$  и  $F_{2g}$ . На рис. 3.1 соответствующие квазимолекулярные колебания обозначены  $(y_2, y_3)$  и  $(y_4, y_5, y_6)$ . Угловыми частями функций  $\psi_l(r)$  ( $l=1, 2, 3$ ) являются кубические гармоники  $K_{li}(\theta, \varphi; F_{1u})$  из табл. 2.1. Операторы  $V_\mu$  по (10) и (11) с учетом

$$\left. \begin{aligned} B_i(g|2) &= \frac{1}{2} (0, 1_x, -1_y, -1_x, 1_y, 0, 0), \\ B_i(g|3) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (0, 1_x, 1_y, -1_x, -1_y, 2z, -2z), \end{aligned} \right\} \quad (7.12)$$

$$\left. \begin{aligned} B_i(g|4) &= \frac{1}{2} (0, 1_y, 1_x, -1_y, -1_x, 0, 0), \\ B_i(g|5) &= \frac{1}{2} (0, 1_z, 0, -1_z, 0, -1_x, 1_x), \\ B_i(g|6) &= \frac{1}{2} (0, 0, 1_z, 0, -1_z, -1_y, 1_y) \end{aligned} \right\} \quad (7.13)$$

запишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} V_2 &= -A_1 K_{21}(\theta, \varphi; E_g) - A_2 K_{41}(\theta, \varphi; E_g), \\ V_3 &= A_1 K_{23}(\theta, \varphi; E_g) + A_2 K_{42}(\theta, \varphi; E_g), \end{aligned} \right\} \quad (7.14)$$

$$V_\mu = B_1 K_{4i}(\theta, \varphi; F_{2g}) - B_2 K_{4i}(\theta, \varphi; F_{2g}), \quad (7.15)$$

где  $\mu=4, 5, 6$  отвечает  $i=1, 2, 3$ , а коэффициенты  $A$  и  $B$  являются функциями  $r$ .

Расчет матричных элементов (8) прост, при этом члены с  $A_2$  и  $B_2$ , а также более высокие члены разложения в (10), (11) дают нулевой вклад. Вводя вспомогательные координаты  $E_g$ -колебаний по формулам

$$\left. \begin{aligned} \eta_1 &= -\frac{3}{2} \left( y_2 + \frac{y_3}{\sqrt{3}} \right), \\ \eta_2 &= \frac{3}{2} \left( y_2 - \frac{y_3}{\sqrt{3}} \right), \end{aligned} \right\} \quad (7.16)$$

можно матрицу возмущения записать в виде

$$V'' = \sum_{\mu=2}^6 V''_\mu y_\mu = \begin{pmatrix} -C(\eta_1 + \eta_2) & C'y_5 & C'y_6 \\ C'y_5 & C\eta_1 & C'y_4 \\ C'y_6 & C'y_4 & C\eta_2 \end{pmatrix}, \quad (7.17)$$

где

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{6e^2}{5a^4} \left[ \int_0^a \overline{\Phi}_-(r) f_p^2(r) r^2 dr - \frac{2a^5}{3} \int_0^\infty \overline{\Phi}_-(r) f_p^2(r) \frac{dr}{r^3} \right], \\ C' &= \frac{6e^2}{5a^4} \left[ \int_0^a \overline{\Phi}_-(r) f_p^2(r) r^2 dr + a^5 \int_0^\infty \overline{\Phi}_-(r) f_p^2(r) \frac{dr}{r^3} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7.18)$$

причем  $f_p(r)$  — радиальная волновая функция электрона, обуславливающего вырождение.

Третий член в (1) можно переписать в виде (переходя одновременно к обычным смещениям и опуская несущественную в настоящий момент часть суммы  $\mu > 6$ )

$$\frac{k}{2} [(\eta_1^2 + \eta_2^2) + (\eta_1 - \eta_2)^2] + \frac{k'}{2} (y_4^2 + y_5^2 + y_6^2), \quad (7.19)$$

где

$$k = \frac{2M_- \omega_2^2}{9}, \quad k' = M_- \omega_4^2. \quad (7.20)$$

Частоты  $E_g$ - и  $F_{2g}$ -колебаний по (4.20) при учете (12), (13) соответственно равны

$$\begin{aligned} \omega_2^2 &= \frac{1}{M_-} \left\{ \frac{e^2}{2a^3} \left( -\frac{5}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left[ \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2} + \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{4}{a} \frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q} \right] \right\}, \quad (7.21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_4^2 &= \frac{1}{M_-} \left\{ \frac{e^2}{2a^3} \left( \frac{3}{\sqrt{2}} - \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{a} \left[ \frac{\partial (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 3 \frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q} \right] \right\} + 2 \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} \Big|_0. \quad (7.22) \end{aligned}$$

Систему (7), приводящую к кубическому уравнению для определения  $\Delta E(y_\mu)$  ( $\mu=2-6$ ), в общем виде решить трудно. Однако рассчитать расщепление адиабатического потенциала при новой, менее симметричной конфигурации ионов нетрудно [363]. Сначала следует минимизировать выражение  $\sum_{I,I'} a_I V^{II'} a_{I'}$  (19) относительно

$\eta_1, \eta_2$  и  $y_4, y_5, y_6$ . Соответствующими стационарными точками адиабатического потенциала являются

$$\eta_1 = \frac{C}{3k} (a_1^2 - 2a_2^2 + a_3^2), \quad \eta_2 = \frac{C}{3k} (a_1^2 + a_2^2 - 2a_3^2), \quad (7.23)$$

$$y_4 = -\frac{2C'}{k'} a_2 a_3, \quad y_5 = -\frac{2C'}{k'} a_1 a_2, \quad y_6 = -\frac{2C'}{k'} a_1 a_3. \quad (7.24)$$

Подстановка (23) и (24) в (7) дает уравнения относительно  $a_i$ , которые наряду с условием нормировки  $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1$  имеют решения трех типов.

1.  $\eta_{10}, \eta_{20} \neq 0, y_{4,5,6;0} = 0$ . В этом случае сдвиги равновесных положений ионов понижают симметрию центра от  $O_h$  до тетрагональной ( $D_{4h}$ ). При этом имеется три эквивалентных решения, приведенных в табл. 7.1, отличающихся направлением выделенной оси четвертого порядка, по которой ориентирована плотность  $p$ -электрона примеси и деформирована квазимолекула. Глубина соответствующих минимумов адиабатического потенциала

Таблица 7.1

Характеристики тетрагональных минимумов адиабатического потенциала

$a_i$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$\eta_{10}$	$C/3k$	$-2C/3k$	$C/3k$
$\eta_{20}$	$-2C/3k$	$C/3k$	$C/3k$
$y_{4,5,6;0}$	0	0	0
$\Delta E$	$-2C^2/3k$		

одинакова, т. е. минимумы являются ориентационно вырожденными.

2.  $\eta_{10} = \eta_{20} = 0, y_{4,5,6;0} \neq 0$ . В этом случае равновесная симметрия центра понижается до тригональной  $D_{3d}$ . Имеются четыре ориентационно вырожденных решения (табл. 7.2), отличающихся направлением оси третьего порядка, вдоль которой деформирован октаэдр ( $C > 0$  и  $C' > 0$  отвечают «растягиванию»).

3. Решения, которые отвечают возбуждению обоих типов колебаний,  $E_g$  и  $F_{2g}$ . Для них  $\Delta E = -\frac{C^2}{6k} - \frac{C'^2}{6k'}$  ле-

жит между значениями в случае тетрагональных и тригональных искажений. Плотность  $p$ -электрона примеси ориентирована по осям второго порядка, имеется шесть эквивалентных искаженных конфигураций ядер.

Во всех случаях значение адиабатического потенциала  $[\Delta E + \text{выражение (19)}]$  в описанных стационарных

Таблица 7.2

Характеристики тригональных минимумов адиабатического потенциала

$\sqrt{3} a_l$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$
$\eta_{10}, \eta_{20}$	0	0	0	0
$y_{40}$	$-2C'/3k'$	$2C'/3k'$	$2C'/3k'$	$-2C'/3k'$
$y_{50}$	$-2C'/3k'$	$2C'/3k'$	$-2C'/3k'$	$2C'/3k'$
$y_{60}$	$-2C'/3k'$	$-2C'/3k'$	$2C'/3k'$	$2C'/3k'$
$\Delta E$	$-4C'^2/3k'$			

точках равно  $\Delta E/2$ . Далее следует исследовать, какие из этих стационарных точек отвечают минимуму адиабатического потенциала. Оказывается, что тетрагональные искажения соответствуют минимумам, если

$$\frac{kC'}{k'C} < \frac{1}{2}. \quad (7.25)$$

В противном случае минимумы отвечают тригональным искажениям решетки. Промежуточные решения типа 3 не могут в данном приближении отвечать минимумам адиабатического потенциала.

Таким образом, в зависимости от физических условий симметрия центра в  $F_{1u}$ -состоянии понижается до  $D_{4h}$  или  $D_{3d}$ . Тривжды вырожденный для  $O_h$  адиабатический потенциал должен при новых равновесных конфигурациях ядер расщепляться на невырожденный ( $A_{2u}$ ) и дважды вырожденный ( $E_u$ ) уровни. Действительно, уравнения (7) имеют для каждой данной равновесной конфигурации ядер дополнительное двукратное решение, не обеспе-

чивающее, конечно, минимума энергии. В случае данного тетрагонального искажения  $\Delta E_{2,3} = C^2/3k$  с собственными векторами, принадлежащими двум остальным равновесным конфигурациям ядер. Значения адиабатического потенциала при равновесной (если выполняется (25)) конфигурации ядер симметрии  $D_{4h}$  следующие:

$$I(y_{\mu 0}) = I(y_{10}) + \begin{cases} -\frac{3C^2}{2M_{-}\omega_2^2} \\ \frac{3C^2}{M_{-}\omega_2^2} \end{cases} \quad (7.26)$$

Если отвлечься от вклада  $F_{2g}$ -колебаний в  $\Delta E$ , получим три листа адиабатического потенциала

$$\left. \begin{aligned} I_1(y_{\mu}) &= I(y_1) - \frac{3C^2}{2M_{-}\omega_2^2} + \frac{M_{-}\omega_2^2}{2} [y_2^2 + (y_3 \div \\ &\quad + \sqrt{3}K)^2] + \frac{M_{-}\omega_4^2}{2} \sum_{\mu=4}^6 y_{\mu}^2, \\ I_2(y_{\mu}) &= I(y_1) - \frac{3C^2}{2M_{-}\omega_2^2} + \frac{M_{-}\omega_2^2}{2} \left[ \left( y_2 - \frac{3}{2}K \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left( y_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}K \right)^2 \right] + \frac{M_{-}\omega_4^2}{2} \sum_{\mu=4}^6 y_{\mu}^2, \\ I_3(y_{\mu}) &= I(y_1) - \frac{3C^2}{2M_{-}\omega_2^2} + \frac{M_{-}\omega_2^2}{2} \left[ \left( y_2 + \frac{3}{2}K \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left( y_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}K \right)^2 \right] + \frac{M_{-}\omega_4^2}{2} \sum_{\mu=4}^6 y_{\mu}^2, \end{aligned} \right\} \quad (7.27)$$

причем  $K = C/M_{-}\omega_2^2$ . Глубины минимумов листов одинаковы. Над данным минимумом два остальных листа пересекаются, давая энергетически более высокий уровень  $E_u$ . Точка  $y_2 = y_3 = 0$  является общей для всех трех листов, отвечая кубически симметричному расположению ионов. В пространстве  $y_2, y_3$  (27) описывают три параболоида вращения, центрированные над вершинами равностороннего треугольника с центром в  $y_2 = y_3 = 0$ . Сечение этих потенциальных поверхностей плоскостью постоянной энергии показано на рис. 7.1.

Через постоянные  $C$  и  $C'$  (18) величина ян-теллеровского расщепления зависит от распространенности волновой функции электрона, обуславливающего вырождение. Вообще говоря, сначала с ростом электронного радиуса примеси эффект растет, в дальнейшем же уменьшается.

Заключение относительно понижения равновесной симметрии центра вследствие эффекта Яна—Теллера остается в силе только до тех пор, пока полученное расщепление больше характеристического кванта колебаний. В противном случае за счет колебательного движения непрерывно происходят переходы между ориентационно вырожденными конфигурациями. Вследствие этого анизотропия центра утрачивается — из табл. 7.1 и 7.2 видно, что при нахождении центра с равной вероятностью в каждой из ориентационно вырожденных низкосимметричных конфигураций в конечном итоге центр кубически симметричен. В таких условиях\*) имеет место своеобразная неадиабатическая связь электронного движения с колебательным, получившая название динамического эффекта Яна—Теллера [362, 851—853]. При наличии стационарного низкосимметричного искажения решетки говорят о статическом эффекте Яна—Теллера. К динамическому характеру эффекта Яна—Теллера приводит также повышение температуры в условиях наличия статического эффекта. Классический барьер для неадиабатических переходов между ориентационно вырожденными тетрагональными минимумами адиабатического потенциала по соединяющему соседние минимумы направ-

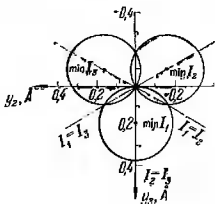


Рис. 7.1. Сечение потенциальных поверхностей в пространстве  $E_g$ -колебаний, в связи с эффектом Яна—Теллера, поверхностью постоянной энергии. Значения параметров отвечают  ${}^2F_{1u}$ -состоянию  $KCl-Tl$ .

разная неадиабатическая связь электронного движения с колебательным, получившая название динамического эффекта Яна—Теллера [362, 851—853]. При наличии стационарного низкосимметричного искажения решетки говорят о статическом эффекте Яна—Теллера. К динамическому характеру эффекта Яна—Теллера приводит также повышение температуры в условиях наличия статического эффекта. Классический барьер для неадиабатических переходов между ориентационно вырожденными тетрагональными минимумами адиабатического потенциала по соединяющему соседние минимумы направ-

\*) Вернее сказать, при наличии возмущений, приводящих к переходам между ориентационно вырожденными минимумами.

лению составляет  $3/4$  от ян-теллеровской энергии стабилизации, т. е.  $9C^2/8M\omega_2^2$ .

Расщепление адиабатического потенциала вследствие эффекта Яна — Теллера отличается от расщепления в заданном, внешнем по отношению к примеси поле тем, что стационарному состоянию при равновесии конфигурации ядер отвечает только самый нижний отщепленный уровень. В случае расщепления внешним полем не возникают ориентационно вырожденные минимумы (каждому уровню соответствует своя равновесная конфигурация и высота минимума), а барьеры для безызлучательных переходов между расщепленными компонентами, вообще говоря, более значительны.

Эффект Яна — Теллера для  $F_{1u}$ -состояний примесей в матрицах типа CsCl рассмотрен в [329, 366], а конфигурация  $T^0$  типа  $(6p)^1$  — в [367]. Эффект Яна — Теллера имеет место также для основного состояния  $R$ -центра [401].

Своеобразен эффект Яна — Теллера для примесей в решетке типа алмаза [854]. Ввиду отсутствия центра инверсии искажение решетки может быть связано с выходом примесного атома из центра тетраэдра. Рассмотрение эффекта около вакансий в кристаллах типа алмаза с ковалентными связями проведено в [855].

Применительно к ионам переходных металлов, редких земель и т. д. имеются многочисленные рассмотрения эффекта Яна — Теллера, в том числе электронных состояний, относящихся к другим неприводимым представлениям группы  $O_h$ . С результатами этих исследований можно познакомиться по книгам [2—4]. Если величина мультиплетных расщеплений (а также электростатического расщепления на отдельные мультиплеты, что менее вероятно) сравнима с ян-теллеровским расщеплением, в матрицу  $V_{\mu}''$  следует одновременно вводить энергии спин-орбитальных взаимодействий (соответственно обменного взаимодействия оптических электронов), рассматривая совместно всю совокупность термов данной электронной конфигурации. При этом оператор орбитального момента в группе  $O_h$  преобразуется по неприводимому представлению  $F_{1g}$ , так что спин-орбитальное взаимодействие может связывать только состояния  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_8$ , для которых  $A_{1g} \in \Gamma_1 \times F_{1g} \times \Gamma_8$ .

Теория эффекта Яна — Теллера для мелких ловушек в полупроводниках развита в [856]. Основное состояние таких примесных центров имеет кратность вырождения зоны в экстремуме. Здесь естественно использовать метод эффективной массы, а кристалл моделировать как анизотропный упругий континуум. Величины расщеплений и т. д. удастся выразить через константы деформационного потенциала, а в итоге — через упругие постоянные. Общая картина такая же, как для центров малых радиусов. Для центров на  $\sim 0,1$  эв под границей зоны оказывается еще возможным ожидать статического эффекта.

**3. Уточнение теории и эффект второго порядка.** В предыдущем параграфе при написании общих формул учитывалось лишь анизотропное электростатическое взаимодействие вырожденного электронного состояния с колебаниями в линейном приближении. В более общей теории следует учесть неточечные взаимодействия примеси с окружением в полной мере [321]. Энергия  $(^1W_1 - W_M)^{0-}$  неточечных взаимодействий с анионами, отвечающими ориентации плотности  $p$ -электрона, отлична от величины  $(^1W_1 - W_M)^{0-}$  для остальных четырех анионов (см. § 1 гл. 6).

Это различие следует учесть не только в линейном по смещению ионов члене адиабатического потенциала (вызывает обычный эффект Яна — Теллера), но и в квадратичном. Последний приводит к эффекту второго порядка, сводимому к расщеплению частот вырожденных (неполносимметричных) колебаний центра \*). Характер этого расщепления устанавливается путем разложения представления, к которому принадлежит частота  $\omega_r$ , на неприводимые представления новой группы симметрии центра, установившейся благодаря ян-теллеровскому искажению. Изменяются и сами нормальные координаты колебаний квазимолекулы, причем адиабатический потенциал будет содержать линейные члены только относительно полиосимметричных для новой симметрии колебаний.

---

\*) Он аналогичен так называемому эффекту Реннера [857] в линейных многоатомных молекулах, у которых эффект первого порядка отсутствует.

В рассмотренном случае  $F_{1u}$ -состояния центра, подверженном влиянию колебаний  $E_g$  правильного октаэдра, квазимолекула стабилизируется в конфигурации симметрии  $D_{4h}$ . При этом  $E_g$ -колебания распадаются на  $A_{1g}$ - и  $B_{1g}$ -колебания симметрии  $D_{4h}$ , т. е.  $\omega_2$  расщепляется на две частоты,  $\omega_{23}$  и  $\omega_{22}$ , из которых первая соответствует  $y_3(A_{1g})$ , а вторая  $y_2(B_{1g})$ . Расщепляется и частота  $F_{2g}$ -колебаний на две компоненты  $B_{2g}$  и  $E_g$ .

Формулируя теорию в терминах колебаний группы  $O_h$ , для каждой стационарной ориентации облака  $p$ -электрона следует выбрать «свои» колебания,  $y_2$  и  $y_3$ , с выделенной осью соответствующего направления. В то же время при симметрии  $O_h$  безразлично, относительно какой оси четвертого порядка выбраны координаты колебаний  $E_g$ .

Обозначив

$$D_{\parallel, \perp} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 (W_{\parallel} - W_{\perp})}{\partial q^2} \Big|_0,$$

а два последних члена в (21) — через  $D_1$  и  $D_2$  соответственно, результат расщепления частоты  $E_g$ -колебаний следующий:

$$\omega_{23}^2 = \frac{1}{M_-} \left\{ \frac{e^2}{2a^3} \left( \frac{1}{2} - \frac{5}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{3} (D_{\parallel} + 2D_{\perp}) + D_1 + D_2 \right\}, \quad (7.28)$$

$$\omega_{22}^2 = \frac{1}{M_-} \left\{ \frac{e^2}{2a^3} \left( \frac{1}{2} - \frac{5}{\sqrt{2}} \right) + D_{\perp} + D_1 + D_2 \right\}. \quad (7.29)$$

Естественно, что  $D_{\parallel} > D_{\perp}$ , и частота более симметричного (полносимметричного для группы  $D_{4h}$ ) колебания  $\omega_{23}$  больше, чем  $\omega_{22}$ .

Избыточная сила, обусловленная примесью, при ориентации плотности  $p$ -электрона по единичному вектору  $R_p$  на основании (6.19) дается формулой

$$F_g = [(F_{\parallel} - F') \cos^2 \theta_g^p + F_{\perp} \sin^2 \theta_g^p] \frac{R_g^0}{R_g^0} + F' \cos \theta_g^p R_p, \quad (7.30)$$

где

$$F_{\parallel, \perp} = \left\{ \frac{\partial (W_{\parallel, \perp}^{\text{I}, \perp} - W_{\text{M}})^{0-}}{\partial q} - \frac{\partial (W_{\parallel, \perp} - W_{\text{M}})^{+-}}{\partial q} \right\}_0, \quad (7.31)$$

$$F' = \frac{2}{R_g} ({}^{\parallel}W_1^{0-} - {}^{\perp}W_1^{0-}). \quad (7.32)$$

Здесь  $\theta_g^p$  — угол между  $R_p$  и  $R_g^0$ ,  $W_1$  — полная энергия взаимодействия данного иона с соседним анионом ( $g$ ), причем вклад от симметричных распределений зарядов в примеси и второго члена в (31) для анизотропных эффектов, естественно, выпадает.

Часть адиабатического потенциала (ср. (27)), зависящую от  $E_g$ -колебаний, можно записать с учетом (30) в виде

$$\left. \begin{aligned} I_z &= \frac{2(F_{\perp} - F_{\parallel})}{\sqrt{3}} y_3 + \frac{M_-}{2} (\omega_{22}^2 y_2^2 + \omega_{23}^2 y_3^2), \\ I_x &= \frac{2(F_{\perp} - F_{\parallel})}{\sqrt{3}} y_3' + \frac{M_-}{2} (\omega_{22}^2 y_2'^2 + \omega_{23}^2 y_3'^2), \\ I_y &= \frac{2(F_{\perp} - F_{\parallel})}{\sqrt{3}} y_3'' + \frac{M_-}{2} (\omega_{22}^2 y_2''^2 + \omega_{23}^2 y_3''^2), \end{aligned} \right\} \quad (7.33)$$

где

$$\left. \begin{aligned} y_2' &= \frac{1}{2} (\sqrt{3} y_3 - y_2), & y_3' &= -\frac{1}{2} (\sqrt{3} y_2 + y_3), \\ y_2'' &= -\frac{1}{2} (y_2 + \sqrt{3} y_3), & y_3'' &= \frac{1}{2} (\sqrt{3} y_2 - y_3). \end{aligned} \right\} \quad (7.34)$$

Три листа (30) обладают уже знакомыми свойствами, с той разницей, что параболоиды вращения деформированы вследствие расщепления частот, а для каждого листа имеются «свои» колебания, т. е. в терминах группы  $O_h$  нормальные координаты «перепутываются». Для равновесной конфигурации ядер симметрии  $D_{4h}$ , например, в случае  $I_z$ , имеем

$$\left. \begin{aligned} y_{20} &= 0, \\ y_{30} &= \frac{2(F_{\parallel} - F_{\perp})}{\sqrt{3} M_- \omega_{23}^2}, \end{aligned} \right\} \quad (7.35)$$

так что

$$I_z(y_{\mu 0}) = -\frac{2(F_{\perp} - F_{\parallel})^2}{3M_- \omega_{23}^2}. \quad (7.36)$$

Два остальных листа (30) при этой конфигурации пересекаются, имея значение  $\frac{(F_{\perp} - F_{\parallel})^2}{6M_{-}\omega_{23}^2} \left[ 5 + 3 \left( \frac{\omega_{22}}{\omega_{23}} \right)^2 \right]$ .

Сдвиги равновесных положений ионов, получающиеся в результате наложения подносимметричного (§ 3 гл. 6) и низкосимметричного искажений решетки, равны

$$\left. \begin{aligned} q_{26}^0 &= -q_{25}^0 = -\frac{1}{3M_{-}} \left( \frac{2F_{\perp} + F_{\parallel}}{\omega_1^2} - \frac{2(F_{\perp} - F_{\parallel})}{\omega_{23}^2} \right), \\ q_{x1}^0 &= q_{y2}^0 = -q_{x3}^0 = -q_{y4}^0 = \\ &= -\frac{1}{3M_{-}} \cdot \left( \frac{2F_{\perp} + F_{\parallel}}{\omega_1^2} + \frac{F_{\perp} - F_{\parallel}}{\omega_{23}^2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (7.37)$$

Если  $F_{\parallel} < F_{\perp}$ , то для четырех ионов направления сдвигов равновесных положений от подносимметричного колебания и эффекта Яна — Теллера одинаковы, а для двух ионов на выделенной оси четвертого порядка — противоположны.

Применение формулы (30) к взаимодействию примеси при  $R_p = \frac{1}{\sqrt{3}}$  (111) с колебаниями  $F_{2g}$  приводит к членам вида  $\frac{2\sqrt{2}}{3}F'$ , т. е. определяется нецентральной составляющей избыточной силы. Величины  $\frac{2}{\sqrt{6}}(F_{\parallel} + 2F_{\perp})$ ,  $\frac{2}{\sqrt{3}}(F_{\perp} - F_{\parallel})$  и  $\frac{2\sqrt{2}}{3}F'$  могут рассматриваться как коэффициенты линейного взаимодействия примеси в  $F_{1u}$ -состоянии с  $A_{1g}$ ,  $E_g$ - и  $F_{2g}$ -колебаниями соответственно.

## § 2. Эффект Яна — Теллера в КСІ—ТІ и некоторые его проявления

1.  ${}^3F_{1u}$ -состояние в КСІ—ТІ. На основании теории п. 2 § 1 может быть проведен расчет эффекта Яна — Теллера для  ${}^3F_{1u}$ -состояния центра КСІ—ТІ [319, 325]. Сначала, однако, следует учесть, что волновые функции  ${}^3F_{1u}$ -состояния даны формулами (6.32) и содержат существенно «переплетающиеся» координатные и спиновые функции оптических  $s$ - и  $p$ -электронов. В то же время

расчеты п. 2 § 1 проведены с простой функцией юдного  $p$ -электрона, и поэтому, в согласии с (6.35), они непосредственно применимы только к  ${}^1F_{1u}$ -состоянию\*). Физически главная разница между  ${}^1F_{1u}$ - и  ${}^3F_{1u}$ -состояниями заключается в том, что для  ${}^1F_{1u}$ -состояния ориентация электронной плотности совпадает с ориентацией самих компонент состояния  $(x, y, z)$ , а в  ${}^3F_{1u}$ -состоянии ориентация электронной плотности (связанной с координатной частью функции) перпендикулярна ориентации состояния\*\*). Использование функций (6.32) для  ${}^3F_{1u}$ -состояния, как нетрудно убедиться [364], приводит в матрице электроинно-колебательного взаимодействия (17) к замене  $C \rightarrow -C/2$  и  $C' \rightarrow -C'/2$  при переходе от  ${}^1F_{1u}$  к  ${}^3F_{1u}$ . В действительности еще спин-орбитальное взаимодействие смешивает эти состояния, так что для  $A$ - и  $C$ -уровней имеем комбинации функций

$$\left. \begin{aligned} \psi_I(A) &= -v\psi_I({}^1F_{1u}) + \mu\psi_I({}^3F_{1u}), \\ \psi_I(C) &= \mu\psi_I({}^1F_{1u}) + v\psi_I({}^3F_{1u}), \end{aligned} \right\} \quad (7.38)$$

причем  $\mu^2 + v^2 = 1$ . В соответствии с (38) константы взаимодействия  $A$ - и  $C$ -состояний связаны соотношением  $C(A) = C(C) (v^2 - \mu^2/2) (\mu^2 - v^2/2)^{-1}$  [374].

Следовательно, спин-орбитальное взаимодействие имеет в известной мере эффект Яна—Теллера в триплетном состоянии. Для галоидов калия  $\mu^2 \sim 0,8$  [858], т. е.  $C(A) \approx -(2/7)C(C)$ . Электростатическая часть  $C(A)$  по формулам (18) равна [319]  $C = (-2/7)0,394$ ,  $C' = (-2/7)0,464$  (эв/А). Оценка вклада  $S$ -энергии и обменного взаимодействия показала, что они добавляют вклад 50% от  $(7/2)C$  и  $(7/2)C'$  в полную константу. Поэтому для расчета эффекта Яна—Теллера в  ${}^3F_{1u}$ -состоянии можно принять значения  $C(A) = -0,394$ ;  $C'(A) = -0,464$  (эв/А).

Частоты активных неполносимметричных колебаний  $E_g$  и  $F_{2g}$  оказались равными  $\omega_2 = 3,93$ ;  $\omega_4 = 4,21$  для  ${}^1A_{1g}$ -состояния и  $\omega_2 = 3,09$ ;  $\omega_4 = 4,30$  (в  $10^{13}$  сек $^{-1}$ ) для  ${}^3F_{1u}$ -

\*) Это не было принято во внимание в работе [319]; см. уточнение в [325], а также [376].

\*\*) Ориентация состояния означает, что полная волновая функция данного состояния преобразуется по соответствующей строке неприводимого представления  $F_{1u}$ .

состояния КСІ—ТІ центра \*). Из критерия (25) следует, что минимумы адиабатического потенциала соответствуют тетрагональным искажениям, связанным с взаимодействием возбужденного  $T1^+$  с  $E_g$ -колебаниями. Расщепленные компоненты адиабатического потенциала при равновесной конфигурации ядер в возбужденном состоянии  $I(y_{10}) - I(y_{10})$  по (26) равны  $-0,065$  и  $0,13$  эв. Величина этого расщепления действительно меньше мультиплетного. Однако для более легких примесных ионов положение может оказаться обратным, что повлечет за собой необходимость модификации теории (см. п. 2 § 1). Число  $0,065$  эв представляет выигрыш в энергии от несимметричного искажения решетки (стоксовы потери на  $E_g$ -колебания в  ${}^3F_{1u}$ -состоянии). Низкосимметричное искажение решетки, накладывающееся на полиосимметричное (гл. 6), заключается в приближении двух ионов  $Cl^-$  на выделенной оси четвертого порядка, по которой ориентирована сама компонента состояния  ${}^3F_{1u}$ , на  $0,11 \text{ \AA}$ . Остальные четыре иона  $Cl^-$  удаляются от  $T1^+$  на  $0,055 \text{ \AA}$ , так как в этих направлениях ориентирована электронная плотность. Таким образом, минимумам адиабатического потенциала для  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -компонент  ${}^3F_{1u}$ -состояния отвечает октаэдр из ближайших соседей, сжатый по этим направлениям соответственно.

Обратимся теперь к электронно-колебательным  $A$ -полосам (переходы  ${}^1A_{1g} \leftrightarrow {}^3F_{1u}$ ), рассмотренным в одноосциллятором приближении в § 3 гл. 6. Конфигурация ядер, из которой идет поглощение в основном состоянии, кубически симметрична. Листы адиабатического потенциала (27) при этой конфигурации пересекаются. Поэтому в данном приближении наличие эффекта Яна — Теллера в возбужденном состоянии не приводит к расщеплению  $A$ -полосы поглощения. Это отражают и формулы (5.33), так как по (5.42) при  $z=0$  первый и третий моменты подполос, отвечающих переходам на различные листы (27), одинаковы вследствие  $\theta_2 = \theta_3$  и одинаковости суммы  $(y_{20}^2 + y_{30}^2)$  у всех листов.

\*) В приближении нулевой квазимолекулы. В противоположность продольным колебаниям ( $A_{1g}$ ,  $E_g$ ) частоты поперечных колебаний  $F_{2g}$  для возбужденного состояния активатора возрастают.

Излучение происходит из ориентационно вырожденных минимумов, соответствующих тетрагональным искажениям. Каждому из них (при низкой температуре) отвечает излучение, линейно поляризованное по соответствующей координатной оси, поскольку дипольный

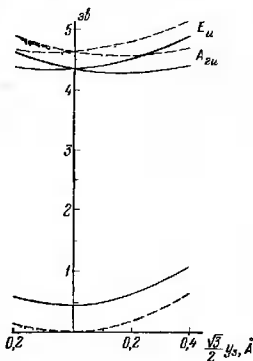


Рис. 7.2. Сечение потенциальных поверхностей  ${}^1A_{1g}$  и  ${}^3F_{1u}$ -состояний КС1—Т1 плоскостью  $y_2=0$ . Сплошные кривые отвечают равносному значению координаты  $A_{1g}$ -колебания в возбужденном, а штриховые — основном состоянии.

истинным минимумом адиабатического потенциала ( $I_{0z}$ ), в то время как минимум дважды вырожденной кривой  $E_u$  на рисунке относительно. Истинные минимумы этих листов ориентационно вырождены с  $I_{0z}$ , но расположены в других сечениях.

Если переход происходит между двумя вырожденными состояниями, подверженными эффекту Яна — Теллера на одних и тех же колебаниях, в оптических полосах будет наблюдаться расщепление. Это связано с тем, что теперь переход идет наиболее вероятно из конфигураций ядер, при которых в другом электронном состоянии вы-

ступил электрический переход  $A_{2u} \rightarrow A_{1g}$  при симметрии  $D_{4h}$  разрешен по выделенной оси. Если рассматриваемое электронное состояние не связано термически с другими, полоса излучения остается также нерасщепленной.

На рис. 7.2 показано сечение вычисленных потенциальных поверхностей плоскостью  $\eta_1 = \eta_2 = -\eta_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} y_3$ . Показана

также потенциальная кривая  ${}^1A_{1g}$ -состояния. Сплошные кривые относятся к равновесной конфигурации по полносимметричному колебанию в  ${}^3F_{1u}$ -состоянии, а штриховые — в  ${}^1A_{1g}$ -состоянии. Направление  $y_3$  отвечает симметрии  $D_{4h}$  и только минимум  $A_{2u}$ -кривой является

Таблица 7.3

Характеристика А-полос КС1 — Т1 без и с учетом эффекта Яна — Теллера

	$E_m^x$	$E_m^w$	$\delta_x$	$\delta_w$	$E_m^x - E_m^w$	$\delta_w / \delta_x$
Одноосцилляторное приближение	4,64	3,90	0,23	0,44	0,74	1,9
С учетом эффекта Яна — Теллера	4,66	3,76	0,25	0,50	0,90	2,0
Эксперимент	5,02	4,06	0,23	0,51	0,96	2,2

рождение снято. Например, для переходов между трехкратно вырожденными термами (типа  $F$ ) кубических центров будут иметь место две полосы излучения. Подробнее эти вопросы рассматриваются в [380—382].

В табл. 7.3 приведены основные характеристики полос  ${}^1A_{1g} \leftrightarrow {}^3F_{1u}$  центра КС1—Т1 (в  $\epsilon\theta$ ), рассчитанные [320] с включением взаимодействия  $T1^+ ({}^3F_{1u})$  с неполносимметричными  $E_g$ -колебаниями. В целях сравнения повторены данные табл. 6.5.

Как видно, учет эффекта Яна — Теллера улучшает согласие динамических спектральных характеристик с экспериментом (величины  $\delta$  и  $E_m^x - E_m^w$ ). Неполносимметричные колебания вносят вклад  $\sim 18\%$  в стоксовы потери и вклад  $\sim 10\%$  в полуширины спектров.

Описанный расчет, вероятно, несколько занижает вклад неполносимметричных колебаний, но взаимодействие с полносимметричными колебаниями все же преобладает. В грубых чертах это связано с отсутствием несимметричного искажения решетки в основном состоянии центра и с некоторой компенсацией в суммарном влиянии вследствие разных направлений сдвигов различных ионов в неполносимметричных колебаниях для возбужденного состояния. Этим объясняется способность одноосцилляторного приближения удовлетворительно передать общие характеристики спектров. Однако это приближение принципиально недостаточно для объяснения ряда свойств спектров, рассматриваемых ниже.

Об относительной силе связи примеси с колебаниями различных симметрий позволяют судить эксперименты

в условиях приложения к кристаллу одноосных деформаций. Эти вопросы рассматриваются в § 3.

**2. Низкотемпературная поляризация излучения «изотропных» примесных центров.** При достаточно высоких температурах излучение изотропных центров\*), подобных  $KCl-Tl$ , обладающих в основном состоянии кубической симметрией, не поляризовано. В области низких температур, однако, имеется поляризация [859]. Степень ее невелика, в то время как свечение соответствующих свободных примесных ионов сильно поляризовано в широком интервале температур. Для примесного центра эти явления связаны с наличием эффекта Яна—Теллера в возбужденном состоянии. Следовательно, скрытая анизотропия центров в кубических кристаллах [860] может быть обусловлена не только соседними с примесью дефектами, а иметь и электронно-колебательную природу.

Качественное объяснение этих поляризационных явлений следующее. Максимуму полосы поглощения соответствует переход при полносимметричной конфигурации ядер. В этой точке (0) листы адиабатического потенциала (27) пересекаются (в данном приближении). Если возбуждение ведется линейно поляризованным светом, то непосредственно после фотоперехода центр оказывается в точке 0 в электроинном состоянии, зафиксированном поляризацией света. Начинаясь далее колебательная релаксация идет с конкуренцией двух процессов. Во-первых, система может релаксировать в минимум «своего» листа адиабатического потенциала и, во-вторых, она может перейти безызлучательно на другие его изознергетические листы. Из последних может происходить опять релаксация в «свой» минимум, либо обратный изознергетический переход на остальные листы. В результате релаксации устанавливается неравномерное распределение систем по ориентационно вырожденным минимумам, так как минимум, отвечающий поляризации возбуждающего света, находится в предпочтительном положении. В результате система «запоминает» поляризацию возбуждения и при  $T=0$  излучение будет частично поляризовано. С повышением температуры необходимо учесть безызлучательные переходы в условиях устнов-

---

\*) При возбуждении поляризованным светом.

вившегося теплового равновесия между ориентационно вырожденными минимумами ( $I_{0i}$ ). Эти переходы стремятся выравнять числа систем в  $I_{0i}$  и конкурируют с оптическим высвечиванием. Выше некоторой температуры поляризация свечения исчезнет.

Кинетика этих процессов для систем типа КСІ—ТІ поддается элементарному расчету [322]. Пусть электрический вектор линейно поляризованного возбуждающего света параллелен оси  $z$ . Числа систем в изоэнергетических состояниях  $0_{x,y,z}$  обозначим  $N_x, N_y, N_z$ . Они определяются системой

$$\left. \begin{aligned} \dot{N}_z &= -\omega N_z + S \left[ \frac{N_x + N_y}{2} - N_z \right], \\ \dot{N}_x &= -\omega N_x + S \left[ \frac{N_z + N_y}{2} - N_x \right], \\ \dot{N}_y &= -\omega N_y + S \left[ \frac{N_z + N_x}{2} - N_y \right] \end{aligned} \right\} \quad (7.39)$$

с начальным условием  $N_z = N_0, N_x = N_y = 0$ . Здесь  $\omega$  — вероятность колебательной релаксации в «свой» минимум (переходы типа  $0_z \rightarrow I_{0z}$ ), а  $S$  — вероятность ухода в точку 0 с данного листа на другие (переходы типа  $0_z \rightarrow 0_{x,y}$ ). Решение (39) следующее:

$$\left. \begin{aligned} N_z &= \frac{N_0}{3} e^{-\omega t} \left[ 1 + 2e^{-\frac{3S}{2}t} \right], \\ N_x = N_y &= \frac{N_0}{3} e^{-\omega t} \left[ 1 - e^{-\frac{3S}{2}t} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7.40)$$

Пусть пока температура  $T=0$ . Тогда уравнения, описывающие накопление чисел систем  $n_i$  в  $I_{0i}$ , имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \dot{n}_z &= \omega N_z, \\ \dot{n}_x &= \omega N_x, \\ \dot{n}_y &= \omega N_y \end{aligned} \right\} \quad (7.41)$$

с начальным условием  $n_i = 0$  при  $t = 0$ . Вероятности  $S$  и  $\omega$  порядка (или больше на один-два порядка) средних фононных частот, т. е. во всяком случае много больше вероятности оптического перехода. Это позволяет отне-

сти начало акта испускания к  $t \rightarrow \infty$ . Степень поляризации излучения

$$P = \frac{n_z - n_x}{n_z + n_x} \quad (7.42)$$

будет определяться решениями (41) с учетом (40) для  $t \rightarrow \infty$ :

$$\left. \begin{aligned} n_z &= \frac{N_0}{3} \left[ 1 + 2 \left( 1 + \frac{3}{2} S\omega^{-1} \right)^{-1} \right], \\ n_x = n_y &= \frac{N_0}{3} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{3}{2} S\omega^{-1} \right)^{-1} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7.43)$$

Отсюда следует

$$P = \left( 1 + \frac{S}{\omega} \right)^{-1}. \quad (7.44)$$

Степень поляризации низкотемпературного излучения определяется отношением вероятностей изменения электронного состояния и колебательной релаксации в пределах одного листа. При  $S=0$  поляризация была бы полной. С ростом  $S/\omega$   $P$  падает. В пределе  $S \gg \omega$  устанавливается равномерное распределение по  $I_{0\alpha}$  и степень поляризации стремится к нулю.

Случай  $S < \omega$  является маловероятным, и следует ожидать заметной деполяризации. Например, для А-полосы KCl—Ti при 4°K эксперимент [859] дает  $P=0,2$ , т. е.  $S=4\omega$ . Это указывает на достаточно быструю колебательную релаксацию и согласуется с другими соображениями о ширине псевдолокальных колебаний этого центра (чем оно уже, тем меньше  $\omega$ ), в частности с отсутствием колебательной структуры. Возможность независимой оценки  $\omega$  из наблюдаемой степени поляризации интересна для динамики неидеальных кристаллов ( $S$  — порядка частот колебаний, активных в эффекте Яна — Теллера). При конечных температурах следует учесть безызлучательные переходы между  $I_{0\alpha}$ , идущие с вероятностью  $U(T)$ . Вероятность оптического перехода обозначим  $V_0$ . Поскольку  $U \ll \omega$  и  $U \sim \omega$  только при температурах, когда поляризации уже нет (она исчезает при условии  $U \sim V_0$ , а  $V_0 \ll \omega$ ), в качестве начальных чисел систем в  $I_{0\alpha}$  можно принять (43). Их временное из-

менение в пределах оптического времени жизни ( $\tau_0$ ) определяется системой

$$\left. \begin{aligned} \dot{n}_z(t) &= -(B_0 + U)n_z(t) + \frac{U}{2}[n_x(t) + n_y(t)], \\ \dot{n}_x(t) &= -(B_0 + U)n_x(t) + \frac{U}{2}[n_z(t) + n_y(t)], \\ \dot{n}_y(t) &= -(B_0 + U)n_y(t) + \frac{U}{2}[n_z(t) - n_x(t)] \end{aligned} \right\} (7.45)$$

с начальным условием  $n_x(0) = n_x$ ,  $n_x(0) = n_y(0) = n_x$ .

Соответствующее решение имеет вид

$$\left. \begin{aligned} n_z(t) &= \frac{N_0}{3} e^{-B_0 t} \left[ 1 + 2 \left( 1 + \frac{3}{2} S\omega^{-1} \right)^{-1} e^{-\frac{3U}{2} t} \right], \\ n_x(t) &= n_y(t) = \\ &= \frac{N_0}{3} e^{-B_0 t} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{3}{2} S\omega^{-1} \right)^{-1} e^{-\frac{3U}{2} t} \right]. \end{aligned} \right\} (7.46)$$

Подстановка (46) в (42) дает зависящую от температуры и времени степень поляризации

$$P(T) = \left\{ 1 + \frac{S}{\omega} \exp \left[ \frac{3}{2} U(T) t \right] \right\}^{-1}. \quad (7.47)$$

При фиксированной температуре  $P$  спадает во времени. Но эта зависимость заметна только при временах, близких к  $\tau_0$ , за которое центр успевает высветиться, и не существенна. Для оценок можно положить  $U(T) = s \exp \{-h/(kT)\}$ ,  $s \sim Se^{-1}$ , где  $h$  — высота потенциального барьера.

С ростом температуры от  $T=0$  степень поляризации остается в некотором интервале постоянной. При температурах, когда вероятность безызлучательных переходов становится сравнимой с вероятностью оптического перехода  $\tau_0^{-1} = B_0 \sim s \exp \{-h/(kT)\}$ , происходит быстрое падение  $P$  к нулю.

Для  $A$ -полосы излучения КСI—ПI из эксперимента известны значения  $P=0,2$  при  $4^\circ\text{K}$  [859] и  $\tau_0 = 3,5 \cdot 10^{-8}$  сек [807]. По расчетам, изложенным в п. 1,  $h \approx 0,065$  эв\*), а  $\omega_2 = 3,1 \cdot 10^{13}$  сек $^{-1}$ . Принимая  $s \sim$

\*) Строго говоря,  $h = \frac{9C^2}{8M\omega_1^2}$ .

$\sim \omega_2/(2\pi e)$ , получается зависимость \*)  $P(T)$ , показанная на рис. 7.3. При  $T \sim 70^\circ\text{K}$  излучение уже практически деполаризовано. Действительно, в [859] при  $T=77^\circ\text{K}$  поляризация не была обнаружена. Измеренная в [861] полная кривая  $P(T)$  близка к теоретической. Более того,

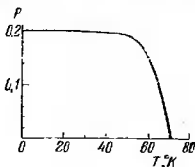


Рис. 7.3. Рассчитанная кривая зависимости степени поляризации  $A$ -полосы излучения  $\text{KCl-Tl}$  от температуры.

определенное из эксперимента значение  $h=0,06$  эв хорошо согласуется с теоретическим. Исследование поляризационных характеристик ряда фосфоров на основании КВг проведено в [862]. Для одновалентных примесей положение аналогично  $\text{KCl-Tl}$ . С другой стороны, в системах типа  $\text{КВг-Sp}^{2+}$  поляризация излучения наблюдается [863, 864] еще и в области комнатных темпера-

тур. Это вполне естественно, так как в этом случае имеется статическое расщепление адиабатического потенциала, вызванное ассоциированной с  $\text{Sp}^{2+}$  вакансией \*\*). Для таких центров даже возбуждение на более высокий уровень той же симметрии, что и нижний, с которого идет излучение, может сохранить заметную степень поляризации излучения.

Расчет потенциальной поверхности для возбужденного  $F$ -центра в  $\text{NaCl}$  в зависимости от  $E_g$ -колебаний [212, 250] показал, что барьер очень мал. Поэтому деполаризация излучения  $F$ -центров должна наступать при весьма низких температурах. Это согласуется с экспериментом.

Обсужденный здесь механизм деполаризации относится к  $P$  при возбуждении в максимуме спектральной

\*) Такое рассмотрение относится к быстрому компоненту свечения (см. § 4), с которым связана наблюдаемая поляризация [807], когда тепловое равновесие с энергетически близким  ${}^3A_{1u}$ -состоянием не существенно. Это уточнение, правда, малосущественно, так как  $P \neq 0$  в низкотемпературной области, где медленные компоненты вымораживаются [807].

\*\*\*) Интерпретация расщеплений, происходящих от возмущающего действия другого активатора в спектральных полосах парных центров, отвечающих  $A$ - и  $C$ -полосам простых центров, дана в [865] (см. также [858]).

полосы. В действительности вероятности переходов после акта возбуждения на другие листы адиабатического потенциала и в свои минимумы должны существенно зависеть от места на поверхности, образованной из трех пересекающихся параболоидов (§ 1), куда попадает система. Это означает, что степень поляризации излучения не будет постоянной в пределах полосы поглощения, что и наблюдается экспериментально [862]. Качественное рассмотрение показывает, что при длинноволновом относительно максимума возбуждении (в правой половине рис. 7.2) вероятность релаксации в «свой» минимум сильно возрастает. Поэтому в этой области степень поляризации остается положительной и может приближаться к единице на самом длинноволновом крыле поглощения. Наоборот, при коротковолновом относительно максимума поглощения возбуждении (в левой половине рис. 7.2) расположение потенциальных поверхностей таково, что при  $z$ -возбуждении система предпочтительно релаксирует в «чужие» минимумы  $I_{0x}$ ,  $I_{0y}$ . С переходом в коротковолновую часть полосы возбуждения степень поляризации будет падать и станет отрицательной.

Когда мы говорим о безызлучательных переходах между различными листами адиабатического потенциала как о причине деполяризации люминесценции, их следует строго понимать, конечно, как наличие вероятности квантовомеханического туннелирования, обусловленного перекрытием соответствующих волновых функций. Отсюда следуют дальнейшие интересные эффекты. Для электронных состояний это означает, что имеются недиагональные матричные элементы возмущения, смешивающие различные электронные состояния. Таковыми возмущениями могут быть  $F_{2g}$ -колебания  $\nu$  (17) и обычный оператор неадиабатичности. В таких условиях коэффициенты  $a_i$ , определяющие правильную линейную комбинацию вырожденных электронных функций, оказываются функциями динамических координат ядер. В системе имеется существенная неадиабатичность и следствием является снятие вырождения с адиабатического потенциала в точке пересечения листов 0. Подробнее этот вопрос рассматривается в § 4.

С другой стороны, рассматривая действие указанных возмущений на электроин-колебательные уровни полной

энергии, выясняется, что возникает их расщепление. Это означает, что благодаря неадиабатической связи возникает расщепление колебательных уровней, относящихся к различным ориентационно вырожденным минимумам адиабатического потенциала. Оно напоминает расщепление, имеющееся в молекуле аммиака, и поэтому называется иногда инверсионным. Оно изучается более подробно, например, в работах [866, 867].

В рассматриваемом случае условие, определяющее поправку  $\Delta\varepsilon$  к  $n$ -му колебательному уровню в пределах ориентационно вырожденных минимумов, имеет вид

$$\begin{vmatrix} -\Delta\varepsilon & u_n & u_n \\ u_n & -\Delta\varepsilon & u_n \\ u_n & u_n & -\Delta\varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (7.48)$$

где  $n$  означает состояние  $E_g$ -колебаний, а энергия отсчитывается от соответствующего колебательного уровня. Уравнение (48) имеет решения  $\Delta\varepsilon = 2u_n$  (синглет) и  $\varepsilon\Delta = -u_n$  (дублет). Величина  $u_n$  растет с ростом интеграла перекрывания волновых функций  $E_g$ -колебаний в соседних ориентационно вырожденных минимумах. Возмущением, приводящим к динамическому характеру эффекта Яна—Теллера в этом случае, может служить тепловая возбужденность  $F_{2g}$ -колебаний. Картина расщепления у более высоких уровней повторяется со все большей величиной расщепления. Это инверсионное расщепление должно быть обнаружимым в низкотемпературных квазилинейчатых оптических спектрах. В квазилинейчатых спектрах можно также непосредственно наблюдать взаимодействие электронного перехода с неполносимметричными колебаниями. Например, в [869] удалось определить пики в фоновом крыле перехода  $A \rightarrow E$  в  $R'$ -центре LiF приписать колебаниям  $E$ -симметрии в условиях динамического эффекта Яна—Теллера. Снятие ян-теллеровского ориентационного вырождения было в [870] обнаружено по исследованию расщепления бесфононной линии в  $MgO-V^{2+}$  при одноосных деформациях.

С другой стороны, на компонентах инверсионного расщепления может наблюдаться резонансное поглощение ультразвука [871]. Оно имеет значение также для элек-

тронного парамагнитного резонанса некоторых комплексов [872, 873]. Для исследования малых расщеплений весьма перспективна методика квантовых биений [874]. Возможность использования ее для примесных центров в кристаллах изучена теоретически в [875].

Детальное совместное рассмотрение зависимости степени поляризации от энергии возбуждения, инверсионного расщепления и т. д. требует построения общей квантово-механической теории, в которой детально учитывались бы свойства отдельных колебательных уровней.

### § 3. Влияние одноосных деформаций на спектры

Наличие ориентационного вырождения в примесных центрах может быть выявлено приложением одноосных напряжений к кристаллу. При этом не важно, обусловлено ли ориентационное вырождение различной ориентацией анизотропного по природе центра по эквивалентным осям кристалла или имеет динамическую природу (эффект Яна — Теллера). Деформация кристалла по определенной кристаллографической оси будет неодинаково смещать уровни центров, ориентированных по-разному (но по эквивалентным осям, характерным для данного типа центра) относительно возмущения. Ориентационное вырождение снимается и в спектре наблюдается расщепление соответствующей линии, так называемый пьезоспектроскопический эффект [53, 54, 876]. Теоретические основы этого метода рассматриваются в [877]. Он охватывает широкий круг приложений. Выбирая подходящим образом направление деформации, можно однозначно установить ориентацию самого центра (и тип излучателя), так как для различно ориентированных центров картина расщеплений, а также поляризации соответствующих компонент будут разными. Другим мощным методом исследования ориентации анизотропных центров является исследование их поляризованной люминесценции [53, 860].

Допустим, например, что центр ориентирован по осям симметрии четвертого порядка, подобно  ${}^3F_{1u}$ -состоянию  $KCl-Tl$ . Тогда ясно, что при сжатии кристалла по одной из осей четвертого порядка ориентационное вырождение должно быть снято (энергии параллельно и перпендику-

лярно ориентированных центров различны), а свечение центра должно быть частично поляризованным даже в области температур, где механизм (п. 2 § 2) приводит к деполяризации.

С другой стороны, деформация кристалла по осям третьего порядка не должна оказывать такого влияния, поскольку  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -оси равноценны для направления деформации. Числа компонент, возникающих благодаря снятию ориентационного вырождения различных центров при давлении ( $p$ ), направленном по осям четвертого, третьего и второго порядков ( $C_4$ ,  $C_3$  и  $C_2$  соответственно) в кубическом кристалле, приведены в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Число компонент расщепления для различно ориентированных центров при одноосных деформациях

$p$	Ориентация центров		
	$3C_4$	$4C_3$	$6C_2$
$C_4$	2	1	2
$C_3$	1	2	2
$C_2$	2	2	3

Степень поляризации оказалась малой — меньше 1% при  $p \sim 100$  ат, а разница в энергиях, ставших теперь неэквивалентными минимумов адиабатических потенциалов, равной  $\sim 2$  см<sup>-1</sup>. Правда, при  $p$  вдоль  $C_3$  также наблюдалось возникновение намного более слабой и отрицательной поляризации. Это не согласуется с наличием чистого искажения центра симметрии  $D_{4h}$  и может быть отнесено за счет возмущающего действия  $F_{2g}$ -колебаний (см. § 2).

Исследование влияния одноосных деформаций на спектр примесного центра позволяет также выяснить относительную силу связи его с колебаниями различных симметрий [368—370]. Приложение к кристаллу деформации  $p_{\mu i}$  типа симметрии  $\mu$  (индекс  $i$  различает строки для вырожденных представлений  $\mu$ ) может рассматриваться как изменение равновесных координат для колебаний  $y_{\mu i}$  соответствующих симметрий, т. е. оно вносит добавочную силу ( $f_{\mu i}$ ), действующую по соответствующей

щему колебанию\*). К гамильтониану центра добавляется член

$$H_p = - \sum_{\mu i} f_{\mu i} y_{\mu i}. \quad (7.49)$$

В результате колебательная часть гамильтониана будет иметь вид (ср. (4.32))

$$H = \sum_{\mu i} \left[ - \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \Delta_{\mu i} + V_{\mu i} y_{\mu i} + \frac{M_{\mu} \omega_{\mu}^2}{2} y_{\mu i}^2 + f_{\mu i} y_{\mu i} \right]. \quad (7.50)$$

Считая  $f_{\mu i}$  малой величиной первого порядка, можно (50) переписать в виде

$$H = \sum_{\mu i} \left[ - \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \Delta_{\mu i} + V_{\mu i} y'_{\mu i} + \frac{M_{\mu} \omega_{\mu}^2}{2} y_{\mu i}^2 \right] + H_p, \quad (7.51)$$

где

$$y'_{\mu i} = y_{\mu i} - \Delta y_{\mu i}, \quad (7.52)$$

$$\Delta y_{\mu i} = \frac{f_{\mu i}}{M_{\mu} \omega_{\mu}^2}, \quad (7.53)$$

$$H_p = \sum_{\mu i} V_{\mu i} \Delta y_{\mu i}. \quad (7.54)$$

Оператор  $H_p$  служит возмущением для электронных состояний центра и матричные элементы типа  $\langle l | H_p | l' \rangle$  будут определять изменения в спектрах. Однако эти матричные элементы определяют просто компоненты избыточной силы (30), действующей со стороны примеси, и для  $\mu = A_{1g}, E_g$  и  $F_{2g}$  соответственно пропорциональны  $F_{\parallel} + 2F_{\perp}, F_{\perp} - F_{\parallel}$  и  $F'$ .

Поскольку деформация и сжатие пропорциональны, можно написать [7]

$$\langle l | H_p | k \rangle = \sum_{\mu} A_{\mu} (T_{\mu i})_{lk} p_{\mu i}, \quad (7.55)$$

где  $A_{\mu}$  — коэффициент связи центра с возмущением симметрии  $\mu$ , а тензорные элементы определяют отличные от нуля компоненты взаимодействия в базисе  $x, y, z$  (состояния  $F_{1u}$ ) при симметрии  $\mu$  возмущения. Для  $\mu = A_{1g}, E_g$  и  $F_{2g}$  возмущений они следующие (ср. с

\*) При этом, чтобы  $f_{\mu} > 0$ , положительное направление  $y_{\mu}$  должно быть выбрано соответствующим образом.

видом  $B(g|\mu)$ :

$$\left. \begin{aligned} A_{1g} &: \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \\ E_g &: \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}; & \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\ F_{2g} &: \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; & \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; & \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} (7.56)$$

Величины  $\rho_{\mu i}$  связаны с компонентами тензора напряжений  $\sigma_{ik}$  следующим соотношением:

$$\rho_{\mu i} = \sum_{l,k} \sigma_{lk} (T_{\mu i})_{kl}. \quad (7.57)$$

При давлении  $p$  по оси  $z = (001)$  от нуля различно только  $\sigma_{zz} = p$  и ненулевые компоненты  $\rho_{\mu i}$  равны

$$\rho_{11} = \frac{p}{\sqrt{3}}, \quad \rho_{21} = \sqrt{\frac{2}{3}} p. \quad (7.58)$$

При давлении  $p$  в направлении  $(110)$  от нуля различны только  $\sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{xz} = \sigma_{yx} = \sigma_{zy} = \frac{p}{2}$ , ненулевые компоненты  $\rho_{\mu i}$  равны

$$\rho_{11} = \frac{p}{3}, \quad \rho_{21} = -\frac{p}{\sqrt{6}}, \quad \rho_{43} = \frac{p}{\sqrt{2}}. \quad (7.59)$$

На основании (55) сразу получаются следующие изменения первого момента полосы поглощения для параллельного и перпендикулярно поляризованного относительно направления одноосной деформации света:

давление по (100):

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1^{\parallel} &= \frac{A_1}{3} p + \frac{2A_2}{3} p, \\ \Delta S_1^{\perp} &= \frac{A_1}{3} p - \frac{A_2}{3} p, \end{aligned} \right\} (7.60)$$

давление по (110):

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1^{\parallel} &= \frac{A_1}{3} p + \frac{A_2}{6} p + \frac{A_4}{2} p, \\ \Delta S_1^{\perp} &= \frac{A_1}{3} p + \frac{A_2}{6} p - \frac{A_4}{2} p. \end{aligned} \right\} (7.61)$$

Зависимость положения полосы поглощения от поляризации света означает наличие дихроизма. Согласно (60) и (61) измерение  $\Delta S_1^{\parallel} - \Delta S_1^{\perp}$  позволяет найти коэффициенты связи центра  $A_2$  и  $A_4$  с возмущениями  $E_g$  и  $F_{2g}$  соответственно. Для всестороннего сжатия  $\Delta S_1 = A_1 \rho$ . Исследование изменений более высоких моментов позволяет также оценить вклады колебаний различных симметрий во второй момент спектральной полосы, т. е. ее полуширину [369].

Иногда рассматривают деформационные потенциалы [369]

$$\bar{A}_1 = (c_{11} + 2c_{12}) A_1, \quad \bar{A}_2 = \frac{3}{2} (c_{11} - c_{12}) A_2, \quad \bar{A}_4 = 4c_{11} A_4, \quad (7.62)$$

дающие изменение первого момента на единичное давление. Их использование менее обосновано, так как в (61)  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  должны иметь смысл локальных упругих постоянных около центра, обычно же известны (и используются) соответствующие величины для идеального кристалла.

Исследования полос KCl—Tl при помощи описанной методики проведены в [376, 377]. Было найдено, что  $\bar{A}_2 = -0,825$ ,  $\bar{A}_4 = 1,59$  (эв). Знаки этих деформационных потенциалов согласуются с найденными в п. 1 расположением  $I_{0z}$  при положительных (по (12)) значениях  $y_3(E_g)$  и расположением минимума потенциальной поверхности при положительных значениях соответствующей возмущению по одному из  $F_{2g}$ -колебаний координаты. Вклад полностью симметричных колебаний в уширение  $A$ -полосы оказался примерно равен 60% (что несколько меньше результата в § 2). Для  $C$ -полос вклад полностью симметричных колебаний заметно больше. Этого, конечно, и следует ожидать в связи с (38). Но определенную роль, несомненно, играет и большая распространенность радиальной функции  ${}^1F_{1u}$ -состояния. В частности, это обстоятельство может довольно существенно сказаться в результатах полуэмпирических определений параметров теории, не учитывающих этого различия для  ${}^3F_{1u}$ - и  ${}^1F_{1u}$ -состояний. К определенной осторожности призывает также найденное в [377] существенное различие констант связи, определенных из динамических

спектральных характеристик и экспериментов по одноосным деформациям.

Полученные для  $F$ -центров в  $KCl$  и  $NaCl$  результаты [369] приведены в целях иллюстрации в табл. 7.5. Вклады колебаний различных симметрий во второй центральный момент  $F$ -полосы поглощения наряду со вкладом спин-орбитального взаимодействия [369] см. в табл. 7.6.

Таблица 7.5

Экспериментальные значения деформационных потенциалов для  $F$ -центров в  $KCl$  и  $NaCl$  (зв.  $\text{мэ}^2/\text{кг}$ )

	$-A_1$	$-A_2$	$-A_3$
$KCl$	$13,6 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$
$NaCl$	$16,8 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$

Таблица 7.6

Вклады различных колебаний и спин-орбитального взаимодействия во второй момент  $F$ -полос  $KCl$  и  $NaCl$  (зв.  $^2$ )

	$\bar{S}_2$	$\bar{S}_2 (A_{1g})$	$\bar{S}_2 (E_g)$	$\bar{S}_2 (F_{2g})$	$\bar{S}_2 (SO)$
$KCl$	0,077	0,058	0,032	0,039	0,005
$NaCl$	0,116	0,10	0,046	0,040	0,004

Методика одноосных деформаций с успехом приложена также к исследованию линий поглощения локальных и псевдолокальных колебаний [608, 879]. Соответствующая теория развита в работах [880, 881]. При известном действии деформаций различных симметрий на эти линии оказывается возможным определить гармонические и ангармонические константы связи примеси с основным кристаллом. Например, в [881] подобное определение проведено для  $KBr-Li$  и  $KI-Ag$  на основании экспериментальных данных [608].

Важную информацию о состояниях примесных центров позволяют получить также магнитооптические эксперименты [55]. Во внешнем магнитном поле можно наблюдать фарадеевское вращение плоскости поляризации

или магнитный циркулярный дихроизм, причем эти методы применимы также к широким электронно-колебательным полосам. Центральной величиной в магнитооптических экспериментах является разность частот компонентов спектров, отвечающих правой и левой круговой поляризации (максимальный угол вращения плоскости поляризации в фарадеевских экспериментах оказывается пропорциональным этой величине). Она может отождествляться с разницей в изменениях первых моментов спектра поглощения для света соответствующих поляризаций. Вычисление изменения первого момента спектральной кривой в магнитном поле сводится в своей существенной части к усреднению (с правильными электронными волновыми функциями в магнитном поле) наряду с оператором электрон-фононного взаимодействия операторов спин-орбитального и зеемановского взаимодействий и соответствующей диагонализации матрицы возмущения.

В случае  $F$ -центра для изменения первого момента получается простая формула [368] типа  $\Delta S_1(\pm) = \pm g(\mu_B \mathcal{H} + \lambda \langle S_z \rangle)$ , где  $\mathcal{H}$  — напряженность магнитного поля,  $g = |\langle x | L_z | y \rangle|$ ,  $L_z$  —  $z$ -компонента оператора орбитального момента,  $\lambda$  — константа спин-орбитального взаимодействия и  $\langle S_z \rangle = -\mu_B \mathcal{H} / (2kT)$ . Соответственно упомянутая разность оказывается равной  $\Delta S_1 - \Delta S_1^- = 2\mu_B \mathcal{H} + \frac{4}{3} \Delta \langle S_z \rangle$ , где  $\Delta = \frac{3}{2} \lambda g$  определяет величину спин-орбитального расщепления терма  ${}^2P$ . Относительные энергии компонент расщепления следующие:  $E(P_{3/2}) = \frac{\Delta}{3}$ ,  $E(P_{1/2}) = -\frac{2}{3} \Delta$ . Несмотря на малость спин-орбитального взаимодействия в  $F$ -центре, магнитооптические эксперименты позволяют его обнаружить [274, 882, 883]. Например, для  $KCl \Delta = -0,011 \text{ эв}$  [274]. Следовательно, в противоположность модели щелочного атома у  $F$ -центра  $P_{3/2}$ -мультиплет лежит ниже. Величина и знак  $\Delta$  в основном обусловлены взаимодействием ортогонализированного к окружающим ионам распределения заряда  $F$ -электрона с их ядрами [273]. Из подобных экспериментов можно также найти эффективную массу электрона, значения которой оказались в согласии с полученными другими методами.

Большое значение имеет также измерение изменений моментов спектра более высоких порядков. Из асимметрии спектра кругового дихроизма оказывается возможным определить отношения вкладов полносимметричных и неполносимметричных колебаний во второй момент полосы. Поэтому существенно тщательное исследование полного контура спектров магнитного циркулярного дихроизма. Наиболее подробные расчеты этих контуров выполнены в последнее время в работах [278, 390]. Анализ спектров циркулярного дихроизма позволяет обнаружить и расщепления в спектре поглощения, обусловленные динамическим эффектом Яна — Теллера ( $A$ -полосы в  $KCl-In$  [884]) (см. следующий параграф). Влияние внешних электрических полей на примесные центры изучено, например, в работах [885—889].

#### § 4. Расщепления в $A$ -полосах поглощения и излучения

1. Полосы поглощения. Довольно длительное время  $A$ -полоса поглощения  $KCl-Tl$  считалась элементарной, в то время как для  $In^+$  и  $Ga^+$  активаторов неэлементарность ее была обнаружена сразу [45, 52, 884, 890—892]. В  $S$ -полосах довольно хорошо выражена триплетная структура [45, 52, 890—892]. Исследования последнего времени показали, что и  $A$ -полоса поглощения  $KCl-Tl$  состоит из двух близких полос (отстоящих на несколько сотых эв), причем в области достаточно высоких температур с длинноволновой стороны можно предполагать наличие третьего компонента [893, 894]. Объяснение этих экспериментальных данных основывается на эффекте Яна — Теллера в возбужденном состоянии.

Ян-теллеровское расщепление адиабатического потенциала может проявиться в структуре полосы поглощения [214, 327], если приближение Кондона (гл. 5) нарушается хотя бы одним неполиосимметричным колебанием, активным в эффекте Яна — Теллера. Колебание  $y_3$  симметрии  $E_g$  действительно должно вносить свой вклад в зависимость электронного матричного элемента ( $\mathfrak{M}$ ) от ядерных координат. Принимая для простоты линейную зависимость, в квазимолекулярной модели можно написать

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}(0) + \mathfrak{M}_1 y_1 + \mathfrak{M}_3 y_3. \quad (7.63)$$

Адиабатический потенциал возбужденного состояния дан (27), а для основного состояния его можно выбрать в виде

$$I(y_{\mu}) = \frac{M_{-}\omega_1^2}{2} y_1^2 + \frac{M_{-}\omega_2^2}{2} (y_2^2 + y_3^2). \quad (7.64)$$

Колебания симметрии  $F_{2g}$  пока не учитываются. Расчеты первых моментов элементарных подполос приводят к следующим результатам:

$$\left. \begin{aligned} S_1' &= \mathfrak{M}^2(0) \left[ E_e + \frac{M_{-}\omega_1^{*2}}{2} y_{10}^2 + g + 2k\theta_3 d \right], \\ S_1'' &= S_1' = \mathfrak{M}^2(0) \left[ E_e + \frac{M_{-}\omega_1^{*2}}{2} y_{10}^2 + g - k\theta_3 d \right], \end{aligned} \right\} \quad (7.65)$$

где

$$g = \frac{k\theta_1}{2} \left[ \left( \frac{\omega_1^*}{\omega_1} \right)^2 - 1 \right] + k\theta_3 \left[ \left( \frac{\omega_2^*}{\omega_2} \right) - 1 \right] - 2k\theta_1 \left( \frac{\omega_1^*}{\omega_1} \right) \frac{\mathfrak{M}_1}{\mathfrak{M}(0)} y_{10}, \quad (7.66)$$

причем

$$d = \left( \frac{\omega_2^*}{\omega_2} \right) \frac{\mathfrak{M}_3}{\mathfrak{M}(0)} \sqrt{3} K, \quad (7.67)$$

и по-прежнему

$$\Theta_{\mu} = \frac{\hbar\omega_{\mu}}{2kT} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_{\mu}}{2kT}. \quad (7.68)$$

Из формул (65) следует, что полоса поглощения  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3F_{1u}$  с учетом нарушения приближения Кондона по  $E_g$ -колебаниям должна состоять из двух несовпадающих подполос. Расщепление в сложном спектре проявится реально, конечно, при достаточной величине  $(S_1' - S_1'')$ , в противном случае полоса может иметь только слегка искаженный вид (ступенька). Величина расщепления растет с температурой. Однако численные оценки показывают, что зависимость (63) не в состоянии объяснить по величине наблюдаемое расщепление А-полосы [214].

Гораздо более существенные отклонения от приближения Кондона вносят неучтенные до сих пор колебания  $F_{2g}$ , которые согласно (17) смешивают листы адиабатического потенциала  $E_g$ -колебаний. Учет колебаний  $F_{2g}$  позволяет объяснить структуру А-полосы [34, 323, 324,

365]. Действие  $F_{2g}$ -колебаний приводит к изменению вида электронной функции в пределах одного листа адиабатического потенциала с изменением конфигурации ядер и может также рассматриваться как существенная «внутренняя» неадиабатичность системы (или динамический эффект Яна — Теллера).

Симметричность задачи позволяет колебания  $y_4, y_5, y_6$  в (17) считать равновозбужденными. Обозначая недиагональные элементы (17) через  $C'_y$ , получаем уравнение

$$\Delta E^3 - \Delta E [C^2 (\eta_1^2 + \eta_1 \eta_2 + \eta_2^2) + 3C'^2 y^2] + \\ + C^3 (\eta_1 + \eta_2) \eta_1 \eta_2 - 2C'^3 y^3 = 0 \quad (7.69)$$

для определения линейной по смещениям ионов поправки  $\Delta E$  к адиабатическому потенциалу. Это уравнение может быть решено численно, но наличие расщепления в спектре поглощения можно усмотреть более просто. Рассмотрим адиабатический потенциал  $E_g$ -колебаний в сечении, отвечающем рис. 7.2. Из (69) тогда следует ( $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ )

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{1,2} &= \frac{1}{2} [C'y - C\eta] \mp \frac{1}{2} [9C^2\eta^2 + 6CC'y\eta + 9C'^2y^2]^{1/2}, \\ \Delta E_3 &= C\eta - C'y. \end{aligned} \right\} \quad (7.70)$$

Решению  $\Delta E_3$  (70) отвечает волновая функция  $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_x - \psi_y)$  на всем его протяжении, для  $\Delta E_1(\eta=0)$  она имеет вид  $\psi_1(0) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\psi_z - \psi_x - \psi_y)$ , причем для достаточно больших  $\eta < 0$  в  $\psi_1$  сохраняется практически только  $\psi_z$ -часть, а при достаточно больших  $\eta > 0$  только  $\psi_x, \psi_y$ -часть. Для  $\Delta E_2(\eta=0)$   $\psi_2(0) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_x + \psi_y + \psi_z)$ , а соотношения  $z$ - и  $xy$ -частей обратно по сравнению с  $\psi_1$ .

Согласно (70) можно  $F_{2g}$ -колебания рассматривать как возмущенные, вызывающее расщепление адиабатического потенциала  $E_g$ -колебаний. Оно растет с температурой, по мере теплового возбуждения  $F_{2g}$ -колебаний. В точке  $\eta=0$ , где первоначально все три листа пересекались, имеется два уровня: невырожденный с  $\Delta E_2 = 2C'y$

и дважды вырожденный с  $\Delta E_{1,3} = -C'y$ . Если  $\eta \neq 0$ , расщепление уже полное, причем относительное влияние колебаний  $F_{2g}$  уменьшается с удалением от точки  $\eta = 0$ . Вид листов (70) в пространстве  $\eta$  показан на рис. 7.4 при значении  $C'y = 0,02$  эв, что отвечает приближенно  ${}^3F_{1u}$ -состоянию КС1—Т1 для  $300^\circ \text{K}$ .

При расчете первых моментов спектральных подполос для переходов на отдельные листы (70) на основании (5.28) можно усмотреть, что они все получаются различными (линейные по  $\eta$  и  $y$  члены при вычислении интегралов с множителями вида (5.16) выпадают, так что  $\Delta E_3$  не дает вклада, а вклады от  $\Delta E_{1,2}$  имеют разный знак). В результате у полосы поглощения будет наблюдаться тройная структура, причем расстояния между

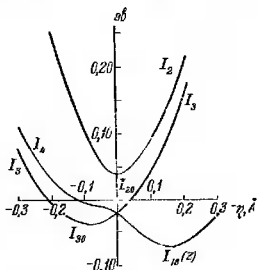


Рис. 7.4. Листы адиабатического потенциала  ${}^3F_{1u}$ -состояния в зависимости от  $E_g$ -колебаний в сечении  $\eta, = -\eta_1 - \eta_2$  с учетом действия  $F_{2g}$  колебаний.

максимумами подполос будут расти с температурой. В предельном случае взаимодействия только с  $F_{2g}$ -колебаниями спектральная кривая симметрична, имея наряду с центральным пиком два боковых [34, 365], если пользоваться полуклассическим принципом Франка — Кондона и пренебречь зависимостью электронного матричного элемента от координат  $F_{2g}$ -колебаний. Одновременное взаимодействие также с  $A_{1g}$ - и  $E_g$ -колебаниями дает разнообразные спектры со структурой\*) [389].

Для объяснения практически дублетной структуры А-полосы в [365] было предложено учесть квадратичное электрон-фононное взаимодействие по  $F_{2g}$ -колебаниям, заключающееся в смешивании компонент  ${}^3F_{1u}$ -состояния через смешивания с В-состояниями. Результирующая структура получается практически дублетной (центральной

\*) Численный расчет вида спектров в условиях динамического эффекта Яна — Теллера проведен впервые, по-видимому, в [852].

ный пик сливается с длиноволновым). Теория позволяет объяснить наблюдаемое [894] с ростом температуры увеличение расстояния между компонентами  $A$ -дублета и перераспределение интенсивности в пользу коротковолнового из них [34, 323, 324, 365]. Величина расщеплений порядка сотых эв также согласуется с экспериментом.

Для описания трехпиковой формы  $C$ -полос в основном достаточен вариант теории с линейным электрон-фононным взаимодействием. Относительная удаленность  ${}^1F_{1u}$ -состояния от  $B$ -состояний позволяет здесь пренебречь указанным квадратичным эффектом. В [892] проведено подробное сопоставление вида  $C$ -спектров с теорией из [365, 389] и было найдено общее количественное согласие. Легкая асимметричность трехпиковой структуры  $C$ -полос поддается объяснению как результат воздействия различных факторов. Однако в детальной интерпретации экспериментального вида спектров сохраняются определенные трудности [892].

В частности, интерпретация трехпиковой структуры  $C$ -полос как следствия динамического эффекта Яна — Теллера в  ${}^1F_{1u}$ -состоянии в [389, 892] распространяется и на  $C$ -полосы активаторов с избыточным зарядом. Для последних все же вероятно образование ассоциатов с катионными вакансиями. Но тогда в спектре должно проявиться соответствующее расщепление от статического низкосимметричного поля. Скорее всего можно думать, что эффект Яна — Теллера ответствен здесь за снятие остающихся вырождений. Определенная разица в наблюдаемых свойствах  $C$ -полос для одно- и двухвалентных активаторов [862—864, 892] указывает по крайней мере на необходимость более утонченной интерпретации в последнем случае. В работе [390] был рассчитан вид самих  $C$ -спектров поглощения в условиях наведенного одноосной деформацией дихроизма при линейном электрон-фононном взаимодействии с  $E_g$ - и  $F_{2g}$ -колебаниями различной силы (модельные значения параметров). Форма теоретических спектров качественно согласуется с наблюдаемой для  $C$ - и  $A$ -полос  $KCl-Tl$  при добавлении вклада полносимметричного колебания.

Системы  $KBr-Tl$  и  $KI-Tl$  ведут себя качественно подобно  $KCl-Tl$ , но расщепления здесь гораздо больше. Хотя и следует ожидать роста величины эффекта Яна —

Теллера при изменении ионов основания от  $\text{Cl}^-$  к  $\text{I}^-$ , наблюдаемая величина эффектов требует, по-видимому, дополнительных объяснений. Возможной причиной сохранения качественного подобия ситуации в  $\text{KI}-\text{Tl}$  и  $\text{KCl}-\text{Tl}$ , по заметно больших эффектов в  $\text{KI}-\text{Tl}$  может служить доля ковалентности в связях  $\text{Tl}^+$  с тяжелыми анионами [323, 807, 895].

Аналогичный механизм важен также для объяснения трехпиковой структуры  $F$ -полос поглощения в кристаллах типа  $\text{CsCl}$  [366, 389]. Значительное спин-орбитальное взаимодействие приводит здесь к расщеплению полос на две (крамеров дублет и квадруплет). Динамический эффект Яна—Теллера приводит к расщеплению мультиплета  $P_{3/2}$  на два дублета.

**2. Полосы излучения.**  $A$ -полоса излучения  $\text{KCl}-\text{Tl}$  оказывается на самом деле также состоящей по крайней мере из двух подполос с расстоянием максимумов  $0,1 \text{ эв}$  [47, 807, 895, 896]. В этом свечении можно разделить быстрые и медленные компоненты [807, 895]. Быстрый компонент образуется в условиях, когда не успевает установиться тепловое равновесие по всей системе возбужденных электронных уровней (участие состояния  $^3A_{1u}$  во внутрицентральной кинетике). При переходе к основаниям  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$  качественная картина в общих чертах сохраняется, но две полосы свечения разделены здесь значительным интервалом. Например, при  $20^\circ \text{K}$  максимумы этих полос у  $\text{KBr}-\text{Tl}$  лежат при  $3,50$  и  $4,02$ , а в  $\text{KI}-\text{Tl}$  при  $2,89$  и  $3,70 \text{ эв}$  [897]. Кроме того, с температурой существенно изменяется ( $\text{KI}-\text{Tl}$ ) соотношение интенсивностей этих двух полос, что свидетельствует о сложном ходе заполнения соответствующих минимумов адиабатической поверхности.

Детальная интерпретация всей совокупности экспериментальных данных затруднительна. В первую очередь возникает вопрос объяснения этих полос как следствия эффекта Яна—Теллера в возбужденном состоянии, хотя не исключена возможность возникновения излучения с электронного уровня другой природы (уровня  $^3A_{1u}$  или локализованного экситона, а также реабсорбции и т. д.

Две наиболее вероятные схемы, опысывающие экспериментальные данные, приведены на рис. 7.5. Схема *a* предложена в [895], *b* — указана в [7]. В обоих случаях

привлекается расщепление  ${}^3F_{1u}$ -состояния за счет эффекта Яна — Теллера. Стрелки означают излучательные переходы, волнистые линии — безызлучательные переходы: «м» и «б» означают медленное и быстрое свечение. Для возникновения медленного компонента свечения важно

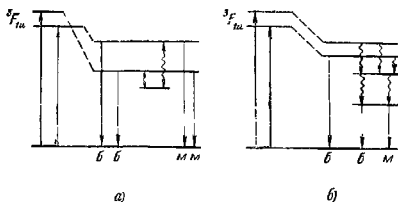


Рис. 7.5. Две возможные схемы расположения возбужденных уровней для описания экспериментальных данных по А-излучению.

наличие дополнительного уровня ( ${}^3A_{1u}$ ), с которым устанавливается тепловое равновесие в схеме а, а в схеме б — еще одного дополнительного уровня.

Возможный механизм возникновения быстрых компонентов свечения с адиабатических потенциалов, определяемых (70), в соответствии с [895] изучался в [323, 324]. Излучение происходит в основном из равновесных для возбужденного состояния конфигураций ядер. Поэтому теперь следует рассчитать листы адиабатического потенциала с равновесными значениями  $y = y_0$  колебаний  $F_{2g}$ . Значения  $y_0$  получаются различными для различных листов. С учетом (70) и квадратичного члена вида  $\frac{3}{2}M\omega_4^2 y^2$  получается:  $y_0^{(1)} = 0$ ,  $y_0^{(3)} = C'/3M\omega_4^2$ , а в области около  $\eta = 0$ , где  $I_2$  имеет относительный минимум  $y_0^{(2)} = -\frac{2C'}{3M\omega_4^2}$ , так что  $C'y_0^{(1)} = 0$ ,  $C'y_0^{(2)} = -0,02$ ,

$C'y_0^{(3)} = 0,01$  эв при 300°К. Картина адиабатического потенциала приведена на рис. 7.6. Минимуму  $I_{10}$  соответствует волновая функция  $\psi_x$ ,  $I_{30}$  — функция  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_x - \psi_y)$ , а  $I_{20}$  — функция, близкая к  $\frac{1}{\sqrt{6}}(2\psi_x - \psi_x - \psi_y)$ . Переход

от рис. 7.4 к рис. 7.6 характеризует чрезвычайно сложный процесс релаксации по колебаниям  $F_{2g}$  в пределах каждого из листов. Вследствие различия  $y_0^{(i)}$ , если система находится в одном из минимумов  $I_{10}$  с  $y=y_0^{(i)}$ , кривые  $I_{i \rightarrow i}$  будут расположены согласно значению  $\Delta E_{i'}$  при  $y_0^{(i)}$ , а не так, как на рис. 7.6. Для системы в  $I_{10}(z)$  имеем невозмущенную картину рис. 7.2.

Один компонент излучения естественно связать по-прежнему с переходом из минимумов симметрии  $D_{4h}$ , т. е.  $I_{10}(z)$ . Минимумы  $I_{20}$  и  $I_{30}$  являются лишь относительными и, строго говоря, излучения из них ожидать нельзя. Но возможно, что стабилизирующее влияние  $F_{2g}$ -колебаний (означающее также наличие тригонального искажения решетки при соответствующих конфигурациях) и относительная дальность

$I_{30}$  и  $I_{30}$ ,  $I_{30}$  в координатном пространстве обуславливают большее время релаксации, чем необходимо для образования быстрого компонента свечения. По энергии (на  $\sim 0,1$  эв больше) для коротковолнового компонента излучения подходит переход из минимума  $I_{30}$  (излучение из  $I_{20}$  должно быть на  $\sim 0,15$  эв более коротковолновым, чем из  $I_{10}$ ). В такой схеме по крайней мере ясно, что в коротковолновой подполосе люминесценции быстрый компонент должен быть гораздо более интенсивным, чем в длинноволновой. Это наблюдается экспериментально. Далее, имеется возможность возбуждения коротковолнового компонента быстрого свечения в длинноволновой части полосы поглощения [898].

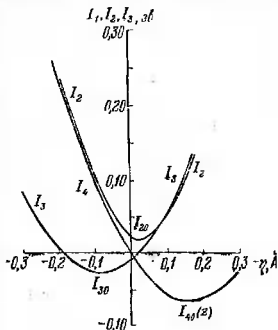


Рис. 7.6. Адиабатический потенциал  ${}^3F_{1u}$ -состояния в зависимости от  $F_{2g}$ -колебаний в сечении  $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ , если для каждого листа координаты  $F_{2g}$ -колебания имеют свое равновесное значение.

При интерпретации данных по  $KI-Tl$  и фосфоров с другими активаторами следует иметь в виду различные обстоятельства, могущие увеличить величину и усложнить картину расщепления. Например, уже отмеченную ковалентность. С другой стороны, если спин-орбитальное взаимодействие меньше вибронного с неполносимметричными колебаниями, следует рассматривать эффект Яна — Теллера в  $^3P$ -состоянии с добавлением спин-орбитального взаимодействия и картина аднабатических потенциалов получается более сложной [363].

Однако для  $KI-Tl$  и  $KBr-Tl$  все же нельзя исключить возможность приписывания двух полос излучения различным по природе электронным состояниям (участие локализованного экситоа). В работе [899] было найдено значительное влияние всестороннего сжатия на перераспределение интенсивностей двух полос в пользу коротковолновой, что было бы, на первый взгляд, естественно связать с изменением потенциальных поверхностей в  $A_{1g}$ -пространстве для двух различных электронных состояний. Для объяснения этого результата следует также иметь в виду возможность изменения величины спин-орбитального взаимодействия под действием всестороннего давления, если это взаимодействие каким-то образом ответственно за возникновение двух минимумов, с которых идет свечение.

С другой стороны, изучение люминесценции  $KBr-Tl$  под действием электрического поля [900] показало, что обе полосы излучения элементарны. Эксперимент по магнитной круговой поляризации свечения  $KI-Tl$  привел к такому же выводу [901]. Тогда рассмотренный здесь механизм расщепления излучения (или подобный) для  $KCl-Tl$  естественно перенести на каждую полосу свечения в отдельности. При этом сопряженному  $A$ -излучению следует сопоставить более коротковолновую полосу.

## § 5. Нарушения приближения Кондона

1. Основные следствия зависимости матричного элемента перехода от координат ядер. В гл. 5 было показано, что в приближении Кондона, где электронный матричный элемент перехода (5.9) не зависит от конфигурации ядер, удается объяснить довольно широкий круг

экспериментальных данных. Однако уже предыдущий параграф служит примером необходимости отказа от этого приближения для понимания ряда экспериментальных данных. Можно указать еще целый ряд подобных явлений: зависимость интегрального спектра от температуры и проявление спектральных полос, запрещенных в неподвижной решетке [192, 214, 327, 902, 903]; различие сил осцилляторов сопряженных полос поглощения и излучения [279]; аномально большие времена жизни возбужденных состояний ( $F$ -центра) [228, 280]; возрастание вероятности безызлучательных переходов [28] и т. д. Влияния несоблюдения приближения Кондона на форму электронно-колебательных полос исследовалось качественно в ряде работ [31, 32, 192, 193, 206, 214]. Большинство из этих следствий доступны экспериментальной проверке. Рассмотрим некоторые из них и характер самого нарушения приближения Кондона применительно к  $KCl-Tl$ . В квазимолекулярной модели можно зависимость (5.9) аппроксимировать видом

$$\mathfrak{M}(R) = \mathfrak{M}(0) + \sum_{\mu} \mathfrak{M}_{\mu} y_{\mu} + \sum_{\mu, \nu} \mathfrak{M}_{\mu\nu} y_{\mu} y_{\nu}. \quad (7.71)$$

Для нулевого момента элементарной электроинко-колебательной полосы с учетом членов до  $\sim y^3$  включительно получаем

$$S_0 = \mathfrak{M}^2(0) + \sum_{\mu} \left[ \mathfrak{M}_{\mu}^2 + 2\mathfrak{M}(0) \mathfrak{M}_{\mu 0} \right] \frac{k\theta_{\mu}}{M_{\mu} \omega_{\mu}^2}, \quad (7.72)$$

где  $\theta_{\mu}$  дано (68). Отсюда видно, что интегральная интенсивность спектра при нарушении приближения Кондона зависит от температуры. Для запрещенного в неподвижной решетке перехода  $\mathfrak{M}(0) = 0$  и за его спектральное проявление ответствен линейный член в (71). Примером таких переходов могут служить длинноволновые полосы поглощения в  $NaCl-Ag$ , возникающие при переходах с основного уровня  $Ag^+$  в возбужденную конфигурацию  $4d^9 5s^1$ . Запрет с этих переходов снимается нечетными колебаниями решетки [902—904].

Разложив электронные функции в ряд по колебаниям около равновесной для исходного электронного состояния конфигураций ядер, нетрудно найти симметрию колебаний, дающих  $\mathfrak{M}_{\mu} \neq 0$  при данных  $a$  и  $b$  [327]. Это озна-

чает, в частности, нахождение симметрии колебаний, снимающих запрет с перехода, запрещенного в неподвижной решетке. Для дипольных электрических переходов (в целях конкретности) это правило отбора заключается в требовании

$$\Gamma_{1g} \in \Gamma_b \times \Gamma_r \times \Gamma_u. \quad (7.73)$$

Здесь  $\Gamma_r$  — трансляционное неприводимое представление,  $\psi_b$  преобразуется по  $\Gamma_b$ ,  $y_u$  по  $\Gamma_u$ , а исходное состояние считается полносимметричным ( $\Gamma_{1g}$ ). По (73) колебания, снимающие запрет с перехода  $\Gamma_{1g} \rightarrow \Gamma_b$ , должны отвечать той же симметрии, что и волновая функция электронного состояния, переход в которое из  $\Gamma_b$  разрешен. Такие колебания дают «примешивание» необходимой симметрии к рассматриваемым состояниям. Условие (73) допускает высказывания об относительных интенсивностях переходов при известном виде колебаний центра.

Поляризация запрещенных в неподвижной решетке переходов должна быть такой, как для перехода с  $\Gamma_b$  на уровень, обладающий симметрией колебаний, разрешающих переход  $\Gamma_{1g} \rightarrow \Gamma_b$ . Если таких колебаний несколько, поляризация может быть сложной. Если в пределах элементарной полосы наблюдается различная по характеру поляризация, это служит указанием на нарушение приближения Кондона в соответствующем переходе, но не наоборот.

Для кристалла, подвергнутого всестороннему сжатию  $p$ , вместо (73) получается

$$S_0 = \mathfrak{M}^2(0) - 2\mathfrak{M}_1 \frac{pQ}{M\omega_1^2} + \left( \mathfrak{M}_1^2 + 2\mathfrak{M}(0)\mathfrak{M}_{11} \right) \left( \frac{pQ}{M\omega_1^2} \right)^2 + \sum_{\mu} \left( \mathfrak{M}_{\mu}^2 + 2\mathfrak{M}(0)\mathfrak{M}_{\mu\mu} \right) \frac{k\theta_{\mu}}{M_{\mu}\omega_{\mu}^2}, \quad (7.74)$$

где  $Q$  — эффективная поверхность центра. Следовательно, отступление от приближения Кондона по полносимметричному колебанию скажется во влиянии всестороннего сжатия на интегральную интенсивность спектра (время жизни возбужденного состояния). Очевидно, если электронные состояния центра образуются в результате какого-то смешивания «затравочных» состояний, а пара-

метр смешивания зависит от межюнного расстояния (нарушение приближения Кондона), внешнее давление подходящей симметрии будет сказываться на величине  $S_0$  и оптическом времени жизни.

Нарушение приближения Кондона дает, в принципе, температурное смещение максимума спектра [8, 17]. В отсутствие эффекта Яна — Теллера оно мало. Если эффект Яна — Теллера связан с теми же колебаниями, что и нарушение приближения Кондона, возникают подполосы, температурное смещение которых связано последнему (§ 4). Для этого представления  $\Gamma_b \times \Gamma_r$  и  $[\Gamma_b^2]_s$  должны содержать хотя бы одно нетождественное  $\Gamma_{\mu}$ , которому отвечает колебание ядер.

Правило отбора (73), примененное к центрам типа KCl—Tl, позволяет выяснить следующее. Запрет с перехода  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{1u}$  мог бы сниматься колебаниями симметрии  $F_{1g}$  типа вращений квазимолекулы. Но возникающее здесь изменение потенциала весьма мало, так что этот переход должен иметь малую интенсивность даже в сравнении с другими «запрещенными» переходами. Действительно, эксперимент в связи с обычными интерпретациями показывает, что его вероятность по крайней мере в  $\sim 10^3$  раз меньше, чем у других переходов [807]. В-полоса поглощения отвечает переходам  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3F_{2u}, {}^3E_u$ , и запрет с нее снимается соответственно  $E_g, F_{2g}$  и  $F_{1g}, F_{2g}$ -колебаниями. Мы увидим, что этот механизм достаточно эффективен.

Выяснение характера конечного состояния в В-переходе представляет собой интересную и пока еще не решенную проблему. Во всяком случае В-полоса не показывает структуру, которая могла бы быть отнесена к двум компонентам расщепления  ${}^3F_{2u}$  и  ${}^3E_u$  в поле кристалла. Возможными причинами к тому могут служить маскирование верхнего компонента расщепления  ${}^3E_u$  С-полосой, либо случайное вырождение [377].

Относительно заключения о невозможности спектрального проявления  ${}^3A_{1u}$ -состояния необходима осторожность. Оно получено в первом порядке электрон-фоонного взаимодействия. Во втором порядке колебания могут смешивать  ${}^3A_{1u}$ -состояние через В-состояния с  ${}^3F_{1u}$ -состоянием. Поэтому часть «разрешенности» А-полосы в сильно ослабленном виде может быть переиесена на

${}^1A_{1g} \leftrightarrow {}^3A_{1u}$ -переходы и их проявление в спектрах поглощения принципиально исключить нельзя [905]. Особенно это касается излучения с  ${}^3A_{1u}$ -уровня. Его возможность существенна для схемы свечения на рис. 7.5, б. Соответствующее поглощение может быть немного более длинноволновым, чем  $A$ -полоса, но вероятно его положение на «хвост»  $A$ -полосы\*).

В разрешенном переходе  $A_{1g} \leftrightarrow F_{1u}$  ( $A$ - и  $C$ -полосы) по (73) отступления от приближения Кондона в линейном приближении связаны с колебаниями  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $F_{2g}$ . Остановимся на роли  $A_{1g}$ - и  $E_g$ -колебаний; действие  $F_{2g}$ -колебаний обсуждалось в § 4. Из экспериментальных данных надо иметь в виду следующие. При температуре кипения азота силы осцилляторов основных полос поглощения  $KCl-Tl$  равны [52, 894]  $f(A) = 0,075$ ,  $f(B) = 0,015$ ,  $f(C) = 0,46$ . Как уже отмечалось,  $f(A) \neq 0$  в результате спин-орбитального взаимодействия и  $f(C)/f(A)$  удовлетворяет формуле (6.42).

Силы осцилляторов  $A$ -полос поглощения и излучения несколько различаются [895] — различие в матричных элементах перехода для конфигураций ядер, равновесных для основного и возбужденного состояний не больше, чем в  $\sqrt{2}$  раз. С ростом температуры сила осциллятора  $A$ -полосы незначительно уменьшается [894]. Непосредственному расчету сил осцилляторов для  $KCl-Tl$  посвящены работы [180, 181, 309, 906].

Нарушение приближения Кондона можно всегда интерпретировать как смешивание колебаниями исходных электронных состояний. Поэтому в первую очередь следует теперь обсудить возможные смешивания различных компонентов мультиплетов  $(6s)^1(6p)^1$  — конфигурации примеси. Согласно правилу отбора из гл. 4, § 2 в линейном приближении  $E_g$ -колебания могут привести к смешиванию  ${}^3F_{1u}$ -состояния с  ${}^3F_{2u}$ -состоянием, а  $F_{2g}$ -колебания с обонми  $B$ -состояниями ( ${}^3E_u$  и  ${}^3F_{2u}$ ). В таллиевых фосфорах  $B$ -полоса достаточно удалена от  $A$ -полосы ( $\sim 0,9$  эв) и эти смешивания незначительны. Основным

\*) Если эта полоса действительно проявляется, она может относиться к длинноволновому дублету, проявляющемуся все более четко с ростом температуры.

проявлением этих смешиваний (наряду с действием других возможных механизмов) должно быть небольшое уменьшение силы осциллятора  $A$ -полосы с ростом температуры и большая сила осциллятора для поглощения, чем для излучения. Последнее связано с тем, что для равновесной конфигурации ядер в  ${}^3F_{1u}$ -состоянии активные в смешивании неполносимметричные колебания «возбуждены». Эти заключения согласуются с экспериментом.

Сила осциллятора  $B$ -полосы растет с температурой намного сильнее, чем она уменьшается у  $A$ -полосы [52], а абсолютное уменьшение при этом силы осциллятора  $C$ -полосы гораздо больше, чем для  $A$ -полосы. Учитывая еще энергетическую близость  $B$ - и  $C$ -полос, следует думать, что основным механизмом проявления  $B$ -полосы в таллиевых фосфорах является смешивание компонентов  ${}^3P_2$ -состояния с  ${}^1F_{1u}$ -состоянием.

Для других активаторов, например,  $\text{In}^+$ , где  $B$ -полоса гораздо ближе к  $A$ -полосе [52, 890], положение может быть обратным. Здесь следует ожидать гораздо большей разницы в силах осцилляторов для  $A$ -полос поглощения и излучения. Нарушение приближения Кондона может быть также связано с простым изменением волновых функций определенных электронных состояний примесного центра при колебаниях кристалла (конечно, и этот механизм может формулироваться в терминах некоторого перемешивания уровней). Здесь можно различать вклад неточечных и точечных взаимодействий. Главный вклад от неточечных взаимодействий был изучен в [213]. Здесь рассматривалась зависимость электронного матричного элемента перехода от координат ядер, возникающая благодаря изменению добавки функций соседей к функциям примеси вследствие их ортогонализации. Вычисления показали, что величина  $\mathcal{M}$  для перехода  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3F_{1u}$  в  $\text{KCl-Tl}$  при  $A_{1g}$ - и  $E_g$ -колебаниях с ростом расстояний между ионами растет. Сам учет перекрывания электронных плотностей активатора и окружающих ионов приводит к уменьшению  $\mathcal{M}$  на  $\sim 6\%$ . Полученные таким путем зависимости  $\mathcal{M}(y_1)$  и  $\mathcal{M}(y_2)$  могут расцениваться как слабые. Для переходов на более высокие уровни они могут оказаться более значительными.

Расчеты показали, что зависимость  $\mathcal{M}$  от «деформаций» волновых функций при изменении маделунговско-

го поля также мала, по сравнению с полученной в [213]. Она существенна только для изменений в полносимметричной конфигурации ядер. Переход от равновесной для основного — к равновесной для возбужденного состояния  $Tl^+$  конфигурации ядер вызывает легкое повышение потенциальной ямы оптических электронов. К началу акта излучения  $6s$ - и  $6p$ -функции примеси более размыты, особенно  $6p$ -функция. Направление эффектов, следующих отсюда, такое же, как из механизма «перекрытия». В итоге эти механизмы, наряду с упомянутым применением  $V$ -уровней, обеспечивают уменьшение силы осциллятора  $A$ -полосы с температурой и матричный элемент перехода бо́льший для поглощения.

В связи с (74) такой характер нарушения приближения Кондона позволяет ожидать роста длительности возбужденного  ${}^3F_{1u}$ -состояния  $KCl-Tl$  при всестороннем сжатии (в условиях, когда  $\tau_0 \sim S_0^{-1}$ ). Но этот малый эффект, по всей вероятности, должен быть перекрыт изменением  $\tau_0$  в противоположную сторону, вызванным усилением спин-орбитального смешивания  ${}^1F_{1u}$ - и  ${}^3F_{1u}$ -состояний всесторонним давлением. Для запрещенных в неподвижной решетке переходов интегральная интенсивность  $S_0$ , вообще говоря, растет с давлением — переход становится все более «разрешенным». Очень интересную информацию о смешивании различных состояний определенными колебаниями может дать изучение влияния одноосных деформаций на времена жизни возбужденных состояний.

В работе [907] считается, что у фосфоров, где минимум потенциальной кривой сдвинут в сторону меньших значений колебательной координаты, наблюдается увеличение  $\tau_0$  с давлением, и наоборот. Действие механизма [74] в случае  $KCl-Tl$  с этим согласуется.

Ряд своеобразных проявлений отклонения от приближения Кондона может иметь место в квазилинейчатых спектрах [660], например, для запрещенного перехода в приближении Кондона  $0-0$  линия будет отсутствовать, но линии  $1-1$ ,  $2-2$  и т. д. вследствие электрон-фононного взаимодействия будут присутствовать в спектре.

**2. О виде оптических спектров при наличии двух близких возбужденных уровней.** Подчеркнем лишней раз, что для вырожденных электронных состояний крите-

рий применимости адиабатического приближения заведомо нарушается и учет эффекта Яна — Теллера означает наличие существенной неадиабатичности (и нарушения приближения Кондона) в системе. Она описывается недиагональными матричными элементами электрон-фононного взаимодействия  $V_{\mu}^{II'}$ . Вследствие этого правильные электронные волновые функции нулевого приближения существенно зависят от колебательных координат. Более подробно рассмотренный ниже случай взаимодействия трехкратно вырожденного состояния с  $E_g$ -колебаниями составляет счастливое исключение, когда  $V_{E_g}^{II'}$  диагонально и внутренняя неадиабатичность отсутствует. Но уже для взаимодействия с  $F_{2g}$ -колебаниями это не так. В общем случае задача сводится к решению сложной зацепляющейся электронно-колебательной системы уравнений [362]. Поэтому в теории спектров примесных центров при переходах с участием вырожденных состояний развивались методы, позволяющие вообще избежать использования адиабатического приближения [385—387].

Значительный интерес представляет изучение вида оптических спектров в условиях наличия двух близких возбужденных электронных состояний, смешиваемых колебаниями. В таком случае имеет место упомянутый в § 2 гл. 4 так называемый псевдоэффект Яна — Теллера, с аналогичными следствиями относительно неадиабатичности и т. д. Мы рассмотрим эту задачу для сплошных электронно-колебательных полос, следуя [378] (см. также [908]). Оператор электрон-фононного взаимодействия считается линейным и берется в виде (4.32). Пусть сначала имеются два близких невырожденных возбужденных уровня 1 и 2, разделенных энергетическим интервалом  $v = E_2 - E_1$ . Они могут смешиваться невырожденным колебанием  $y_v$  подходящей ( $\Gamma_{1s} \in \Gamma_1 \times \Gamma_v \times \Gamma_2$ ) симметрии. Матрица возмущения имеет вид

$$V^{II'} = \begin{vmatrix} V_{11}y_1 & V_{12}y_v \\ V_{12}y_v & V_{22}y_1 \end{vmatrix}, \quad (7.75)$$

где  $y_1$  — полносимметричное колебание. Основное электронное состояние ( $l=0$ ) предполагается энергетически далеким от возбужденных, и его смешивание с ним не учитывается. Адиабатические потенциалы основного и

возбужденных состояний можно написать в виде

$$\left. \begin{aligned} I_0 &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} M_{\mu} \omega_{\mu}^2 y_{\mu}^2, \\ I_1 &= E_0 + \Delta E_1(y_1, y_v) + \frac{1}{2} \sum_{\mu} M_{\mu} \Omega_{1\mu}^2 y_{\mu}^2, \\ I_2 &= E_0 + \Delta E_2(y_1, y_v) + \frac{1}{2} \sum_{\mu} M_{\mu} \Omega_{2\mu}^2 y_{\mu}^2, \end{aligned} \right\} \quad (7.76)$$

где линейные члены  $\Delta E_{1,2}$  на основании (7) в связи с (75) равны

$$\Delta E_{1,2} = \frac{\Gamma_{11} + \Gamma_{12}}{2} y_1 + \frac{\epsilon}{2} + \left\{ \frac{1}{4} [(V_{22} - V_{11}) y_1 + \epsilon]^2 + V_{12}^2 y_v^2 \right\}^{1/2}. \quad (7.77)$$

Нетрудно вычислить и коэффициенты  $a_i$ , определяющие волновую функцию (2). Из (76) и (77) следует, что  $I_2$  имеет минимум в точке  $y_{v0}^{(2)} = 0$ , т. е. в верхнем возбужденном состоянии несимметричное искажение решетки (вообще говоря,  $\Gamma_v \neq \Gamma_{1g}$ ) отсутствует. Для  $I_1$  при условии достаточно сильного смешивания уровней, если  $V_{12}^2 > \frac{M_v \Omega_{1v}^2}{2} \epsilon$ , возникает несимметричное искажение решетки такое, что

$$y_{v0}^{(1)} = \pm \left\{ \frac{V_{12}^2}{M_v^2 \Omega_{1v}^4} - \frac{[(V_{22} - V_{11}) y_1 + \epsilon]^2}{4V_{12}^2} \right\}^{1/2}. \quad (7.78)$$

Между двумя минимумами расположен максимум  $I_1$  при  $y_v = 0$ . Следовательно, в состоянии 1 возможен аналог эффекта Яна—Теллера. Это согласуется с общим заключением о том, что в низкосимметричной конфигурации может стабилизироваться только нижний уровень [909]. Конкретный характер искажения решетки отвечает виду колебания  $y_v$ . Если смешиваемые уровни обладают противоположной четностью,  $y_v$  — нечетно и искажение центра может быть связано с выходом примеси из узельного положения аналогично действию другого механизма, рассмотренного в гл. 4, § 3.

Подставляя (78) в (77) и (76), находим, что тепловыделение после фотопоглощения на несимметричное

колебание  $y_v$  в состоянии 1 составляет

$$\left| \frac{\varepsilon}{2} - \frac{V_{12}^2}{2M_v\Omega_{1v}^2} - \frac{\varepsilon^2 M_v \Omega_{1v}^2}{8V_{12}^2} \right|. \quad (7.79)$$

Эта же величина определяет высоту потенциально-го барьера между двумя ориентационно вырожденными низкосимметричными конфигурациями. Если же  $V_{12}^2 < \frac{M_v \Omega_{1v}^2}{2} \varepsilon$ , то  $I_2$  имеет в пространстве  $y_v$  около  $y_v=0$  положительную кривизну и несимметричное искажение решетки не возникает. Мы будем ниже полагать, что  $V_{12}$  достаточно велико и имеет место статический псевдоэффект Яна — Теллера.

Для рассмотрения спектра поглощения существенна лишь небольшая область конфигурационного пространства вокруг  $y_\mu=0$  и (77) можно разложить в ряд. Удерживая только квадратичные члены (тем самым исключаются существенные, вообще говоря, ангармонические поправки, появляющиеся согласно (77) и имеющие действие, рассмотренное в гл. 5), получаем

$$I_1 = E_0 - \frac{1}{2} M_1 \Omega_{11}^2 (y_{10}^{(1)})^2 + \frac{1}{2} M_1 \Omega_{10}^2 (y_1 - y_{10}^{(1)})^2 + \\ + \frac{1}{2} \left( M_v \Omega_{1v}^2 - \frac{2V_{12}^2}{\varepsilon} \right) y_v^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 1, v} M_\mu \Omega_{1\mu}^2 y_\mu^2, \quad (7.80)$$

$$I_2 = E_0 + \varepsilon - \frac{1}{2} M_1 \Omega_{21}^2 (y_{10}^{(2)})^2 + \frac{1}{2} M_1 \Omega_{21}^2 (y_1 - y_{10}^{(2)})^2 + \\ + \frac{1}{2} \left( M_\mu \Omega_{2v}^2 + \frac{2V_{12}^2}{\varepsilon} \right) y_v^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 1, v} M_\mu \Omega_{2\mu}^2 y_\mu^2, \quad (7.81)$$

где

$$y_{10}^{(1,2)} = - \frac{V_{11,22}}{M_1 \Omega_1^2 (\bar{1}, 2)}, \quad (7.82)$$

причем коэффициенты из (2) равны

$$\left. \begin{aligned} a_1^{(1)} &= 1 - \frac{V_{12}^2 y_v^2}{2\varepsilon^2}, & a_1^{(2)} &= \frac{V_{12} y_v}{\varepsilon}, \\ a_2^{(1)} &= - \frac{V_{12} y_v}{\varepsilon}, & a_2^{(2)} &= 1 - \frac{V_{12}^2 y_v^2}{2\varepsilon^2}. \end{aligned} \right\} \quad (7.83)$$

Из (80) и (81) видно, что смешивание уровней 1 и 2 в области конфигураций ядер, близких к равновесной для основного состояния, приводит к существенной перенормировке частот активного колебания\*). Для  $I_1$  кривизна вообще отрицательна  $\left(V_{12}^2 > \frac{M_v \Omega_{1v}^2}{2} \epsilon\right)$ , а для  $I_2$  эффективная частота колебания  $y_v$  возрастает. В квазилинейчатых электронно-колебательных спектрах частоты активных колебаний проявляются более или менее явно и эта перенормировка должна быть наблюдаема. Привлечение такого механизма оказалось необходимым для истолкования экспериментальных данных по спектрам  $\text{Sm}^{2+}$  в КВг [388].

Обозначив через  $\mathfrak{M}$  и  $\mathfrak{M}'$  соответственно электронные матричные элементы перехода на несмешанные уровни 1 и 2 из основного состояния 0, получаем в связи с (83) следующие зависимости матричных элементов переходов на возмущенные уровни:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{M}_1 &= \mathfrak{M}' \left(1 - \frac{V_{12}^2 y_v^2}{2\epsilon^2}\right) - \mathfrak{M}'' \frac{V_{12}}{\epsilon} y_v, \\ \mathfrak{M}_2 &= \mathfrak{M}' \frac{V_{12}}{\epsilon} y_v + \mathfrak{M}'' \left(1 - \frac{V_{12}^2 y_v^2}{2\epsilon^2}\right). \end{aligned} \right\} \quad (7.84)$$

Для нулевых, первых и вторых моментов электронно-колебательных полос поглощения, связанных с адиабатическими потенциалами (76), (80), (81) и нарушением приближения Кондона, по (83) получаются выражения

$$\left. \begin{aligned} S_0^{(1)} &= \mathfrak{M}'^2 + \frac{V_{12}^2}{\epsilon^2} (\mathfrak{M}'^2 - \mathfrak{M}''^2) \frac{k\theta_v}{M_v \omega_v^2}, \\ S_0^{(2)} &= \mathfrak{M}''^2 + \frac{V_{12}^2}{\epsilon^2} (\mathfrak{M}'^2 - \mathfrak{M}''^2) \frac{k\theta_v}{M_v \omega_v^2}, \end{aligned} \right\} \quad (7.85)$$

\* Интересно отметить, что подобному механизму (смешивание двух электронных зон предельным оптическим колебанием) обязаны, по-видимому, своим появлением «мягкие» колебательные моды в сегнетоэлектриках, где эта перенормировка зависит существенно от температуры, так что частота активного колебания обращается в нуль в точке Кюри [910].

$$\left. \begin{aligned} S_1^{(1)} &= \mathfrak{M}'^2 \left[ E_0 + \sum_{\mu} \frac{k\theta_{1\mu}}{2} \left( \frac{\Omega_{1\mu}^2}{\omega_{\mu}^2} - 1 \right) - \frac{V_{12}^2}{\epsilon} \frac{k\theta_{\nu}}{M_{\nu}\omega_{\nu}^2} \right] + \\ &+ E_0 [S_0^{(1)} - \mathfrak{M}'^2], \\ S_1^{(2)} &= \mathfrak{M}''^2 \left[ E_0 + \epsilon + \sum_{\mu} \frac{k\theta_{2\mu}}{2} \left( \frac{\Omega_{2\mu}^2}{\omega_{\mu}^2} - 1 \right) + \frac{V_{12}^2}{\epsilon} \frac{k\theta_{\nu}}{M_{\nu}\omega_{\nu}^2} \right] + \\ &+ (E_0 + \epsilon) [S_0^{(2)} - \mathfrak{M}''^2], \end{aligned} \right\} \quad (7.86)$$

$$\left. \begin{aligned} S_2^{(1)} &= \mathfrak{M}'^2 M_1 \Omega_{11}^4 (y_{10}^{(1)})^2 \frac{k\theta_1}{\omega_1^2} + 2E_0 S_1^{(1)} - E_0^2 S_0^{(1)}, \\ S_2^{(2)} &= \mathfrak{M}''^2 M_1 \Omega_{21}^4 (y_{10}^{(2)})^2 \frac{k\theta_1}{\omega_1^2} + 2(E_0 + \epsilon) S_1^{(2)} - (E_0 + \epsilon)^2 S_0^{(2)}. \end{aligned} \right\} \quad (7.87)$$

Выражения (85) показывают уже знакомую температурную зависимость интегральной интенсивности полос от температуры. Более существенно то, что смешивание уровней приводит к проявлению обеих подполос в спектре, если один из переходов запрещен в неподвижной решетке. Этот результат нами уже использовался в п. 1 при интерпретации экспериментальных данных. Смешивание вносит также согласно (85) дополнительную температурную зависимость положения максимумов спектральных полос. С ростом температуры центры тяжести двух полос расходятся. Для полуширины спектральных полос смешивание имеет относительно меньшее значение, если стоковые потери на  $y_{\nu}$  существенно меньше, чем на полносимметричное колебание  $y_1$ .

Аналогичную задачу можно решить также в условиях, когда один из возбужденных уровней вырожден [378]. В этом случае эффект смешивания приводит к смещению невырожденного и расщеплению вырожденного уровней. Соответственно в спектре, отвечающем переходу на компоненты вырожденного уровня, наблюдается растущее с температурой (при  $T=0$  оно конечно) расщепление\*) подполосы (подполос). Эту подполосу можно выделить

\*) Оно аналогично результату (65) в случае эффекта Яна — Теллера и несоблюдения кондоновского приближения.

по температурной зависимости ее интенсивности и дополнительному смещению ее максимума с температурой от максимумов подполос, отвечающих переходам на остальные компоненты вырожденного уровня. Отсюда следует также, что число подполос в области переходов на различные вырожденные уровни одинаковой симметрии (кратности вырождения) в одном центре может быть различным, если эти уровни смешиваются с «запрещенными» уровнями различной кратности.

В фосфорах типа  $KCl-Tl$  указанный механизм расщепления может вносить вклад в структуру  $C$ -полосы в результате смешивания  ${}^1F_{1u}$ -уровня с  $B$ -уровнями; в фосфорах типа  $KCl-In$  возможно — в структуру  $A$ -полосы. Экспериментально структура в  $C$ -полосе  $KCl-Tl$  выражена гораздо лучше, чем у  $A$ -полосы, а структура  $A$ -полосы в  $KCl-In$  выражена лучше, чем в  $KCl-Tl$  (ср. § 4, п. 1 и § 5, п. 1).

В работе [379] была изучена аналогичная задача, но верхнее возбужденное состояние принималось зонным (псевдолокальное состояние в зоне). Как уже отмечалось, часто высоковозбужденные состояния примесного центра могут ложиться в зону. Тем более они могут быть расположены недалеко от зоны проводимости (или экситонной зоны) и смешиваться с зонными состояниями колебаниями подходящей симметрии. Поглощение с основного локального уровня на систему возбужденных уровней (локальный уровень плюс зона) будет еще лежать вне основного поглощения кристалла. Полученные здесь общие заключения напоминают вышеизложенные. Возникает дополнительное температурное смещение и расщепление (при наличии вырождения) поглощения на возбужденный локальный уровень. Если чисто электронный переход на зонные уровни запрещен, в результате смешивания возникает растущее с температурой поглощение в области энергий переходов на зонные уровни. Под действием смешивания в зоне может возникать псевдолокальный электронный уровень, а при достаточной силе эффекта даже появляться новый локальный уровень над зоной, вытолкнутый электрон-фононным взаимодействием.

Интересные резонансные эффекты могут иметь место для примесных центров больших радиусов, у которых

энергия электронного возбуждения с одного локального уровня на другой может оказаться близкой к энергии фононов. В таком случае возникают смешанные ветви электронных и фононных возбуждений [911], линия оптического поглощения может существенно ушириться [911, 912], а соответствующее электрон-фононное взаимодействие привести к возникновению локальных колебаний [913].

3. Об изменении электронной волновой функции в процессе колебательной релаксации возбужденных состояний. Выше мы встретились с целым рядом случаев, когда изменение конфигурации ядер влекло за собой качественное изменение электронных волновых функций. Выяснилось, что при наличии близких или вырожденных электронных состояний возникает существенная неадиабатичность системы и электронная функция примесного центра может кардинально измениться в процессе релаксации от конфигурации, равновесной для основного состояния (конец акта поглощения), к конфигурации, равновесной для возбужденного состояния (начало акта излучения). Несмотря на существенное нарушение адиабатического приближения, путем должного смешивания исходных состояний здесь можно определить адиабатические потенциалы. Рассматривая электронные состояния лишь для названных равновесных конфигураций, получаем так называемую четырехуровневую схему. Ряд возможных в связи с этим спектральных эффектов нами уже рассмотрен выше. Впервые они качественно анализировались в [279]. Одним из интересных проявлений изменения электронной функции в процессе релаксации ядер считается объяснение [228] аномально большого времени жизни  $2p$ -состояния  $F$ -центра. Расчеты [228, 231] показали, что в отрелаксированном возбужденном состоянии  $F$ -центр имеет диффузную волновую функцию и близкую к дну зоны проводимости энергию. В то же время при конфигурации ядер, отвечающей поглощению, эта функция, как и функция основного состояния, достаточно хорошо локализована, а  $2p$ -состояние лежит достаточно далеко от зоны (об этом свидетельствует и возможность отделения  $K$ - и  $L$ -полос от  $F$ -полосы). Поэтому при конфигурации, отвечающей излучению, волновые функции  $1s$ - и  $2p$ -состояний перекрываются меньше, чем

при конфигурации, отвечающей поглощению. В результате сила осциллятора излучательного перехода уменьшается. Возможность полного объяснения аномально большого времени жизни возбужденного состояния  $F$ -центра ( $\sim 10^{-6}$  сек) с этих позиций не полностью ясна. Следует иметь в виду, что близко к  $2p$ -состоянию должно быть расположено  $2s$ -состояние, переход из которого в основное состояние запрещен. Эти состояния могут смешиваться нечетными колебаниями ( $F_{1u}$ ), в результате чего минимуму адиабатического потенциала, из которого идет излучение, может отвечать волновая функция, содержащая значительную долю «запрещенного»  $2s$ -характера. Это приведет с очевидностью к возрастанию оптического времени жизни. Для выяснения роли этого механизма (которая может оказаться значительной) существенны исследования температурной зависимости оптического времени жизни.

Представляет, однако, интерес проследить, как указанная диффузность самосогласованной волновой функции возбужденного  $F$ -центра может быть интерпретирована с привлечением также некоторого смешивания уровней. Эффекты, связанные с неполносимметричными колебаниями, здесь вряд ли играют какую-то роль (в полуконтинуальной модели работы [228] таких колебаний вообще нет). Сильное сокращение энергетического интервала между возбужденным локальным уровнем и зоной естественно приписать изменениям полносимметричного поля системы. При этом с необходимостью изменениям должны подвергаться и зонные состояния.

Оптический переход из основного состояния  $F$ -центра возбуждает состояние  $F_{1u}$ -симметрии, принадлежащее дефектному узлу решетки. С другой стороны, из функций атомного типа на окружающих узлах, отвечающих состояниям зоны проводимости, можно также скомбинировать состояние  $F_{1u}$ -симметрии. В случае  $F$ -центра следует ожидать наиболее сильного взаимодействия состояния примесного узла с комбинацией  $s$ -функций катионов, отвечающей нижней части зоны проводимости. Полносимметричное поле системы будет смешивать эти состояния. Положение оптических полос поглощения свидетельствует о малом смешивании при соответствующей конфигурации ядер. С ее изменением эти «затраповичные» со-

стояния могут, однако, сблизиться и смешивание стать значительным.

Хорошо известно, что минимум адиабатического потенциала  $2p$ -состояния отвечает большему удалению ближайших соседей, чем в основном состоянии. Это естественно, так как в результате возбуждения  $F$ -центр становится «более положительным» (искажение решетки ближе к имеющемуся для вакансии).

При нахождении электрона в зонном состоянии равновесное расстояние до соседей должно увеличиться еще больше. При такой конфигурации ядер энергия состояния может быть относительно низкой, поскольку электрон находится на положительных ионах. В итоге получается расположение затравочных потенциальных кривых, показанное на рис. 7.7 (кривые 1 и 2). Подобная картина расположения  $2p$ -возбужденного и ионизованного состояния  $F$ -центра была впервые получена методом поляризуемой точечной решетки в [250].

Далее следует учесть смешивание состояний, отвечающих затравочным кривым, в зависимости от изменения полносимметричного поля системы. Соответствующие недиагональные матричные элементы будут иметь вид  $A + Vu$ , причем можно утверждать, что  $A$  много меньше расстояния затравочных состояний при  $u=0$ . Получающиеся с учетом смешивания потенциальные кривые также показаны на рис. 7.7 и обозначены  $1'$ ,  $2'$ . Соответствующие им волновые функции являются линейными комбинациями функций затравочных состояний. Относительная доля последних изменяется существенно с изменением  $u$ . Минимуму нижней потенциальной кривой при  $u_0$  (это состояние остается локальным) отвечает волновая функция, построенная в преобладающей степени из затравочных зонных функций. Она диффузна, в противоположность функции этого же состояния при  $u=0$ . Зонные же состояния при  $u_0$  около  $F$ -центра

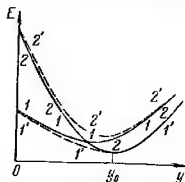


Рис. 7.7. Схематическое расположение потенциальных кривых  $F$ -центра в возбужденном состоянии. Кривые 1 и 2 — «затравочные» для примесного и зонного состояний соответственно. Кривые  $1'$  и  $2'$  — смешанные состояния.  $u=0$  отвечает равновесной конфигурации ядер в основном состоянии.

построены из относительно сильно локализованных функций. Это означает сильное возмущение зоны около  $F$ -центра. Расстояние между локальным возбужденным уровнем и зоной при  $y_0$  сильно сокращено по сравнению с  $y=0$ . Тепловой переброс электрона в зону из отрелаксированного возбужденного состояния  $F$ -центра происходит легко. Суммарная картина отвечает получаемой в полуконтинуальных расчетах [228] в результате учета поляризационных эффектов (отвечающих по своему смыслу именно учету смешивания определенных состояний).

Для центров типа  $KCl-Tl$  отрелаксированное  $S$ -состояние лежит также достаточно близко к дну зоны проводимости, так что возможна термическая делокализация возбуждения с него [788]. В то же время из данных о поглощении это с очевидностью не следует. Аналогичное рассмотрение, учитывающее специфику данного центра, показывает, что можно, действительно, ожидать сближения отрелаксированного  $S$ -состояния с зоной проводимости без существенного изменения вероятности излучательного перехода. В итоге здесь идет речь о ковалентной доле связей активатора с окружением.

**4. Ковалентность связей активатора с окружением и интерпретация спектров поглощения систем типа  $KCl-Ag^+$ .** При образовании ряда центров может оказаться существенной ковалентная связь активатора и лигандов. Это означает, что волновая функция оптических электронов центра складывается существенно из функций примесной частицы и ее соседей. Тогда при оптическом переходе происходит существенное изменение электронной плотности в «комплексе» активатор плюс лиганды, описываемое переходом электрона из одной молекулярной орбитали на другую.

Из предыдущего пункта следует, что ковалентные эффекты играют определенную роль и для таких систем, как  $KCl-Tl$  и  $KCl-F$ . Но для некоторых центров не удается даже удовлетворительно расшифровать структуру спектра поглощения без привлечения картины молекулярных орбиталей, охватывающих примесь и ее соседей. Одним из таких примеров может служить  $U_2$ -центр, электронные состояния которого не могут быть описаны как состояния  $H^0$ , возмущенные (и слегка сме-

шанные) остальным кристаллом [353, 354]. Очевидна также роль ковалентности в образовании  $V_K$ -центра. Оказывается, что спектр поглощения  $CsI-Ti^{+}$  с необходимостью требует привлечения представлений о ковалентных связях таллия с окружением [914]. В  $CsI-Ti$  наблюдается шесть полос поглощения, относящихся, несомненно, к центру I типа с  $Ti^{+}$  (а не четыре полосы, как в  $KCl-Ti$ ). При этом отсутствует возрастающий с температурой аналог  $B$ -полосы. Лишь самая длинноволновая полоса поглощения сопоставима  $A$ -полосе в матрицах со структурой типа  $NaCl$ . Смешивание же состояний возбуждения  $Ti^{+}$  с состояниями окружающих анионов дает возможность объяснить наблюдаемое число и симметрию спектральных полос. Ряд этих примеров можно продолжить.

Достаточно много забот предоставила исследователям расшифровка спектров поглощения столь распространенных центров, как  $KCl-Ag^{+}$ ,  $KCl-Cu^{+}$ . В последнее время были определены симметрии участвующих в поглощении электронных состояний и дана более или менее убедительная интерпретация спектра, качественно правильно описывающая поведение полос [904, 915—917] (см. также [918]). При этом оказалось необходимым учесть ковалентные связи, образованные занятой в основном состоянии конфигурацией  $(4d)^{10}$  иона  $Ag^{+}$  (для определенности) и возбужденными конфигурациями  $(4d)^9 5s^1$  и  $(4d)^9 5p^1$  с  $6 \times 6 = 36$   $p$ -электронами на соседних ионах  $Cl^{-}$ . Ряд из соответствующих электронных переходов становится разрешенным благодаря действию колебаний решетки, как уже отмечалось в п. I. Остановимся, основываясь на работе [917], несколько подробнее на интерпретации полос поглощения  $KCl-Ag^{+}$ .

К орбиталям в поле кубической симметрии, получающимся из указанных конфигураций  $Ag^{+}$ , следует добавить орбитали, получающиеся как линейные комбинации  $p$ -функций соседних ионов \*)  $Cl^{-}$ . Среди обеих совокупно-

\*) Ион  $Ag^{+}$  дает  $E_g$ - и  $F_{2g}$ -орбитали от  $d$ -уровней,  $A_{1g}$ -орбиталь от  $s$ -уровня и  $F_{1u}$ -орбиталь от  $p$ -уровней. Комбинация  $p_g$ -состояний  $Cl^{-}$  дает орбитали  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $F_{1u}$ , а комбинация  $p_{\pi}$ -состояний  $Cl^{-}$  орбитали  $F_{1g}$ ,  $F_{2g}$ ,  $F_{1u}$  и  $F_{2u}$ .

стей имеются орбитали одинаковых симметрий. Возникновению ковалентных связей отвечает смешивание таких пар орбиталей полносимметричным полем системы в

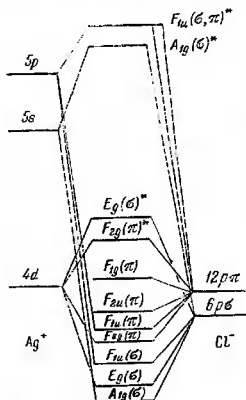


Рис. 7.8. Схема одноэлектронных молекулярных уровней центра тела  $KCl - Ag^+$ .

две молекулярные орбитали. Более низкоэнергетическая из них отвечает связывающей, а вторая — разрыхляющей молекулярной орбитали (последние обозначаются звездочкой). Под  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями понимается параллельная или перпендикулярная ориентация вклада от электронной плотности лигандов относительно линии активатор — лиганд. Получающаяся в результате схема одноэлектронных молекулярных уровней [917] показана на рис. 7.8. Начиная с самых низкоэнергетических, эти уровни должны быть заполнены 46 электронами системы. В основном состоянии с учетом принципа Паули, следовательно, заполнены орбиты до  $E_g(\sigma)^*$  включительно:

$$[A_{1g}(\sigma)]^2 [E_g(\sigma)]^4 [F_{1u}(\sigma)]^6 [F_{2g}(\pi)]^6 [F_{1u}(\pi)]^6 [F_{2u}(\pi)]^6 \dots \\ \dots [F_{1g}(\pi)]^6 [F_{2g}(\pi)^*]^6 [E_g(\sigma)^*]^4.$$

Это основное состояние синглетно и обладает симметрией  ${}^1A_{1g}$ .

Пустыми остаются относительно отдаленные от указанной группы по энергиям разрыхляющие уровни  $A_{1g}(\sigma)^*$ ,  $F_{1u}^*$ . Первый из них обязан ковалентной связи  $Ag^+$  в конфигурации  $(4d)^9(5s)^1$  с окружением, а второй — связи  $Ag^+$  в конфигурации  $(4d)^9(5p)^1$  с окружением.

При возбуждении центра свечения электрон переводится с одной из последних занятых орбит в названные пустые. Свойства симметрии орбитальных частей волновых функций получающихся возбужденных состоя-

ний отвечают прямому произведению соответствующих неприводимых представлений. Спины электрона и дырки при этом слагаются ( $S=0$  и  $S=1$ ), а соответствующие спиновые функции имеют симметрию  $A_{1g}$  и  $F_{1g}$ . Результирующая симметрия возбужденных уровней определяется прямым произведением неприводимых представлений, отвечающих орбитальным частям на  $A_{1g}$  для синглетных и  $F_{1g}$  для триплетных термов. Получающиеся термы для трех наиболее низкоэнергетических конфигураций даны в табл. 7.7 (указано лишь наличие дырки  $(-1)$  и электрона  $(+1)$  на данной орбите).

Таблица 7.7

Термы низкоэнергетических электронных конфигураций центра типа  $KCl-Ag$

Конфигурация	Термы
$[E_g(\sigma)^*]^{-1}[A_{1g}(\sigma)^*]^1$	${}^1E_g$ ${}^3F_{1g}, {}^3F_{2g}$
$[F_{2g}(\pi)^*]^{-1}[A_{1g}(\sigma)^*]^{-1}$	${}^1F_{2g}$ ${}^3A_{2g}, {}^3E_g, {}^3F_{1g}, {}^3F_{2g}$
$[F_{2g}(\pi)]^{-1}[A_{1g}(\sigma)^*]^1$	${}^1F_{1g}$ ${}^3A_{1g}, {}^3E_g, {}^3F_{1g}, {}^3F_{2g}$

Электрические дипольные переходы из основного состояния  ${}^1A_{1g}$  в состояния, определяемые табл. 7.7, запрещены по четности. Кроме того, по симметрии запрещены все переходы, за исключением  $A_{1g} \leftrightarrow F_{1g}$ , а также интеркомбинационные переходы. Относительно слабый запрет с последних может сниматься спин-орбитальным взаимодействием, а с запрещенных по симметрии и четности переходов — нечетными колебаниями решетки подходящей симметрии.

Спектр поглощения  $KCl-Ag$  при  $22^\circ K$ , показывающий по крайней мере 7 полос поглощения, иллюстрируется рис. 7.9. Учитывая установленную [904, 915, 916] симметрию возбужденных состояний, в [917] главным полосам поглощения  $B$ ,  $D$  и  $F$  сопоставляются разрешен-

ные по спину переходы  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ ,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1F_{2g}$  и  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1F_{1g}$  соответственно (см. рис. 7.9). Дырка образуется при этом на  $E_g(\sigma)^*$ ,  $F_{2g}(\pi)^*$ - и  $F_{1g}(\pi)$ -уровнях соответственно, а оптический электрон переводится в разрыхляющее  $A_{1g}(\sigma)^*$ -состояние, образованное благодаря

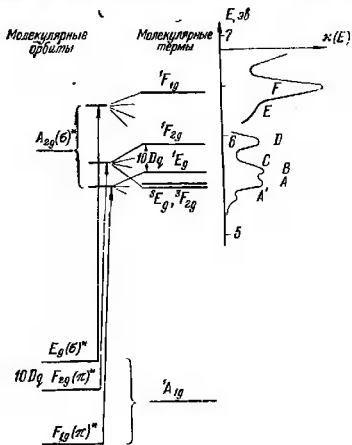


Рис. 7.9. Сопоставление полосам поглощения электронных переходов в центре типа  $KCl - Ag^+$ .

ковалентной связи  $5s$ -конфигурации  $Ag^+$  с ионами  $Cl^-$ . Естественно, что наименее запрещенная  $F$ -полоса оказывается при этом наиболее интенсивной.

Расстояние между  $D$ - и  $B$ -полосами отвечает расщеплению  $D$ -состояния в кубическом поле (параметр  $10Dq$  теории кристаллического поля). Длинноволновая  $A$ -полоса содержит вклад от двух переходов:  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$  и  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3F_{2g}$ . Первый из них носит гораздо больший вклад, поскольку состояние одинаковой симметрии  $E_g$ ,

с которым оно смешивается\*) спин-орбитальным взаимодействием, энергетически гораздо ближе (расстояния  $B$ - и  $A$ -полос), чем соответствующее состояние  ${}^1F_{2g}$  и  ${}^3F_{2g}$  (расстояния  $F$ - и  $A$ -полос).

Запрещенные по мультиплетности переходы в возбужденные состояния симметрий  ${}^3A_{1g}({}^3F_{1g})$  и  ${}^3A_{2g}$  могут идти только через фононное смешивание с термами  ${}^1E_g$  и  ${}^1F_{2g}({}^1F_{1g})$  аналогично  $B$ -полосе в системе типа  $KCl-Tl$ . Их интенсивность должна быть заметно меньше и возрастать квадратично с температурой.

Подобная интерпретация, видимо, может быть перенесена и на центры с  $Cu^{+}$ , но положение осложняется здесь большей вероятностью возникновения неустойчивости узельного положения  $Cu^{+}$ . Выход же примесиона в междоузлие приводит к дальнейшему расщеплению состояний, приведенных на рис. 7.9.

---

\*) Это смешивание ответственно за снятие запретов с интеркомбинационных переходов.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Следствием трансляционной симметрии кристалла является характерная зонная структура спектра элементарных возбуждений. Она описывается зависимостью энергии возбуждений от волнового вектора (законом дисперсии  $E(\mathbf{k})$ ), являющейся периодической функцией в пространстве обратной решетки.

Спектр электронных состояний определяется решением уравнения Шредингера для кристалла:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{П.1})$$

где  $V(\mathbf{r})$  — периодический потенциал. Колебательные частоты  $\omega$  определяются из уравнения

$$\hat{D}q = \omega^2(\mathbf{k})q, \quad (\text{П.2})$$

где  $\hat{D}$  — динамическая матрица кристалла, а  $q$  — матрица-столбец из смещений атомов относительно равновесных положений.

Наряду с законом дисперсии важной характеристикой спектров элементарных возбуждений является плотность состояний (или спектральная плотность)  $\rho(E)$ , определяемая так, чтобы величина  $\rho(E)dE$  давала число состояний в интервале от  $E$  до  $E+dE$ . Она дается выражением

$$\rho(E) = \frac{1}{Np} \sum_{n, \mathbf{k}} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{E=E_n(\mathbf{k})} \frac{dS}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|}, \quad (\text{П.3})$$

где индекс  $n$  различает ветви возбуждений,  $N$  — число элементарных ячеек кристалла,  $p$  — число ветвей,  $V$  — объем первой зоны Бриллюэна.

Функция  $\rho(E)$  имеет особенности в точках, где  $|\text{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| = 0$ , т. е. в точках, где групповая скорость

элементарных возбуждений обращается в нуль. Такие точки называются критическими. Наиболее важными являются так называемые аналитические критические точки Ван-Хова [56]. Последние могут быть трех типов: минимум, максимум и два типа седловых точек; обозначают их соответственно  $M_0$ ,  $M_3$ ,  $M_1$  и  $M_2$ . В трехмерном случае около всех этих точек функция  $\rho(E)$  имеет «ступеньку» — по одну сторону от точки  $\rho(E) = \text{const}$ , по другую сторону  $\rho(E) \sim |E_c - E|^{1/2}$ . Таким образом, в критических точках  $\rho(E)$  конечна, но ее производная испытывает бесконечный разрыв.

1. **Электронные состояния.** Прежде чем перейти к описанию электронных зон, сделаем несколько замечаний. Решение уравнения (П.1) определяет энергетические уровни электрона (дырки), движущегося в усредненном поле, создаваемом всеми другими электронами и ядрами (так называемые «голые» зоны). При этом влияние самого электрона на среду не учитывается. В ионных кристаллах это влияние, определяющее энергию поляризации, по-видимому, нельзя считать малым, особенно, если электрон движется медленно. Энергия поляризации складывается из двух частей: электронной (безынерционной) и решеточной (инерционной). В предельном случае покоящегося электрона (дырки) электронная поляризация может быть рассчитана методами классической электростатики [57, 131]. Типичные значения поляризационных энергий электрона ( $E_p^e$ ) и дырки ( $E_p^h$ ) для нескольких кристаллов приведены в табл. П.1 (в эв) [229].

Энергия электрона сдвигается поляризацией вниз, а дырки — вверх, так что суммарная энергия поляризации

Таблица П.1

Поляризационные энергии электронов  
и дырки в некоторых кристаллах

Кристалл	$E_p^e$	$E_p^h$	$E_p^e + E_p^h$
NaCl	2,43	1,53	3,96
KCl	1,96	1,42	3,38
KI	2,18	1,44	3,35

достаточно велика. Более точная — квантовомеханическая — трактовка электронной поляризации дана в работах [58—60, 230]. Тем не менее, вопрос о влиянии этого фактора на зонную структуру остается неясным. Фаулер [229], считает, что влияние поляризации можно свести к сдвигу зон как целого на  $(E_p^e + E_p^h)$ . Тогда величина запрещенной щели, получаемая в одноэлектронном приближении, должна превосходить экспериментальное значение на величину  $(E_p^e + E_p^h)$ . Однако выполненные до сих пор расчеты эту идею, вообще говоря, не подтверждают. Скорее всего, влияние поляризации является более сложным и приводит также к изменению формы зон.

Еще более существенное влияние оказывает решеточная поляризация, особенно на дырочную зону, значительно уменьшая ее ширину [61]. В пределе, когда образуется  $V_K$ -центр, ее ширина может фактически оказаться равной нулю. Следовательно, область применимости традиционной зонной теории для ионных кристаллов, возможно, более узка, чем в случае полупроводников. При описании ряда физических процессов, в течение которых решетка успевает заполяризоваться, удобнее, видимо, использовать альтернативную «атомную» схему.

Расчет зонной структуры ионных кристаллов, если не считать нескольких довоенных работ, были начаты во второй половине 50-х годов, причем наиболее основательные расчеты выполнены в самое последнее время. Первые работы были посвящены в основном исследованию дырочных зон. Были изучены следующие кристаллы: LiF [62]; KCl [63]; LiCl, NaCl, KCl, RbCl [64]; NaI [65].

В работе Кучер и Толпыго [64] имеются ссылки на разработку самого метода расчета и целый ряд более ранних работ. Весьма детальный расчет Хоуланда для KCl [63] представляет собой непосредственное применение теории Лёвдина ионных кристаллов к расчету электронных зон. Использовался метод ЛКАО в схеме Хартри — Фока: волновая функция кристалла представлялась определителем, причем одноэлектронные функции брались в виде атомных функций  $3p$ - и  $3s$ -состояний  $K^+$  и  $Cl^-$ . В результате получается система уравнений восьмого порядка относительно коэффициентов упомянутой комбинации, решение которой дает структуру дыроч-

ных зон и волновые функции. Полученные результаты для верхней дырочной зоны (практически  $3p$ -зона  $\text{Cl}^-$ ) приведены на рис. П.1. Зона имеет максимум в направлении  $[110]$  на расстоянии  $\sqrt{2} \cdot 0,63\pi/a$  от точки  $k=0$ , причем энергия в максимуме лишь немного выше значения в центре зоны. Ширина зоны равна  $1,52 \text{ эв}$ , расстояние ее верхнего края от уровня вакуума равно  $10,7 \text{ эв}$ .

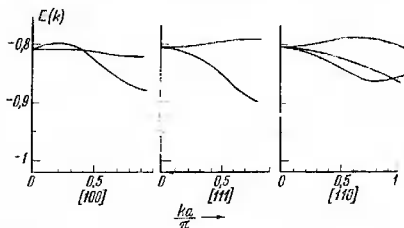


Рис. П.1. Законы дисперсии для трех направлений в валентной зоне  $\text{KCl}$  по расчету [63]. Энергия дана в ридбергах.

Более глубокие дырочные зоны имеют малую ширину ( $3s$ -зона  $\text{Cl}^-$  и  $3p$ -зона  $\text{K}^+$  порядка  $0,3 \text{ эв}$ ). Расчет Хоуланда при всей тщательности выполнения обладает двумя недостатками: а) не учтена поляризация кристалла дыркой и б) не учтены возбужденные состояния ионов (исходный базис атомных функций слишком узкий). По этой причине вопрос о положении максимума валентной зоны следует оставить открытым. Можно, например, показать, что включение в расчет  $4s$ -функций  $\text{K}^+$  должно понизить энергию во всех точках  $p$ -зоны, за исключением  $k=0$ . Не может здесь дать убедительного ответа и эксперимент ввиду наличия сильного экситонного поглощения.

Приближенный учет энергий корреляции выполнен Кучер и Толпыго [64]. Качественно результаты получились такими же, как у Хоуланда, с той разницей, что максимум  $p$ -зоны в  $\text{KCl}$  лежит гораздо ближе к точке  $\Gamma(k=0)$  и выше на  $0,85 \text{ эв}$ . По-видимому, учет  $3p$ -состояний  $\text{K}^+$  и  $3s$ -состояний  $\text{Cl}^-$  в схеме Кучер и Толпыго

должен еще больше повысить  $3p$ -зону и дать лучшее согласие с экспериментом. Здесь имеется в виду сравнение со значением энергии, отвечающим началу переходов зона — зона, которое можно получить из теории вычитанием из  $E_{3p}^{\max}$  энергии электронного сродства кристалла.

Важным эффектом, влияющим на структуру дырочных зон, особенно солей с тяжелыми галоидами, является спин-орбитальное взаимодействие. В свободных ионах  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  спин-орбитальное расщепление наиболее высокого  $p$ -состояния составляет соответственно 0,05; 0,1; 0,5 и 1,2 эв. Поэтому  $p$ -зона в точке  $\Gamma$  (трехкратно вырожденная без учета спин-орбитального взаимодействия) расщепляется на два компонента, верхний из которых соответствует полному моменту дырки  $j=3/2$  нижний —  $j=1/2$ . Изменяется и форма зон. Благодаря перекрытию электронных облаков соседних галоидов расщепление в кристалле несколько больше, чем в свободном ионе. Если для фторидов и хлоридов спин-орбитальное расщепление не меняет существенно характер зон (хотя и проявляется в виде дублетного расщепления экситонной полосы), то для бромидов и особенно йодидов величина расщепления порядка или больше ширины валентной зоны. Поэтому валентная зона йодидов оказывается расщепленной на две.

Учету спин-орбитального взаимодействия в хлоридах щелочных металлов посвящена работа Толпыго и Шека [66], а в  $KI$  — работа Онадера и др. [67]. Качественный характер валентной зоны для хлоридов, бромидов и йодидов в предположении, что максимум зон лежит в  $\Gamma$ , показан на рис. П.2 [7, 68].

В то время как валентная зона связана с галоидом, нижняя часть зоны проводимости в значительной степени обязана возбужденным состояниям катионов ( $4s$  для  $K^+$ ). Первые расчеты зоны проводимости  $NaCl$  в такой модели были выполнены Толпыго и сотрудниками (см. [69—71], где приведены также ссылки на другие работы).

В последнее время был выполнен ряд полных расчетов зонной структуры некоторых кристаллов. Ояма и Миакава [72] рассчитали зону проводимости  $KCl$  методом ортогонализированных плоских волн с потенциалом на основании расчета [63]. Де Сикко [73] рассчитал полную зонную структуру методом присоединенных пло-

ских волн, причем обмен трактовался по Слейтеру\*) [74]. Структура валентной зоны отличается сильно от полученной Хоулендом [63], максимум ее лежит в  $\Gamma$ , а ширина почти вдвое меньше, дисперсионные кривые идут иначе.

В работе Опадера и др. [67] рассчитана полная зонная структура KI релятивистским методом функций Грина (решается аналог уравнения Дирака для кристалла). Тем же методом рассчитан кристалл CsI [78].

Основные результаты этих работ заключаются в следующем. Минимум зоны проводимости расположен в точке  $\Gamma$  и имеет симметрию  $s$ -типа ( $\Gamma_1$ ), причем волновая функция локализована не только на катионах, но имеет весьма заметную амплитуду также на анионах. Этот результат объясняется тем, что маделунговское поле способствует связыванию возбужденного электрона в  $s$ -состоянии галоида, хотя в свободных ионах таких связанных состояний нет. Это обстоятельство играет также первостепенную роль в образовании экситона.

Непосредственно за  $s$ -зоной следует не  $p$ -зона, как можно было бы ожидать, а  $d$ -зона от катионов (см. рис. П.3, где указаны также вероятности нахождения электрона на отдельных ионах KI [67]). Самое нижнее  $d$ -состояние лежит в точке  $X$  (граница зоны Бриллюэна в направлении (100)) и имеет симметрию\*\*)  $X_3$ . Важно, что эта точка является минимумом. В случае катионов  $K^+$  и  $Rb^+$  состояние  $X_3$  лежит ниже  $X_1$  (верхний край

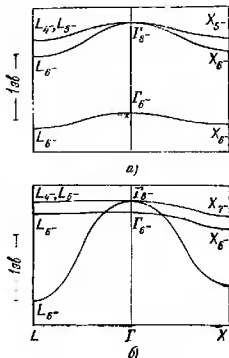


Рис. П.2. Качественная структура валентных зон с учетом спин-орбитального взаимодействия. а) Хлориды; б) йодиды [68].

\*) См. также [75].

\*\*) Используются обозначения типов симметрии Букарта — Смолуховского — Вигнера [77].

$s$ -зоны), причем энергетическое расстояние между  $\Gamma_1$  и  $X_3$  составляет всего 0,5—1 эв. Эта точка отвечает примерно расстоянию  $s$ - и  $d$ -уровней в свободных атомах щелочных металлов. В случае катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  состояние  $X_3$  должно лежать существенно выше, так как расстояние между  $s$ - и  $d$ -уровнями соответствующих свободных атомов гораздо больше ( $\sim 3,5$  эв для  $\text{Na}^0$ ). Результаты двух недавних расчетов  $\text{NaCl}$  [78, 79] в этом пункте противоречивы. В [78]  $X_1$  и  $X_3$  оказались почти совпадающими, тогда как в [79]  $X_3$  оказалось выше  $X_1$  на 1,7 эв. Экспериментальные результаты свидетельствуют, по-видимому, в пользу второго заключения.

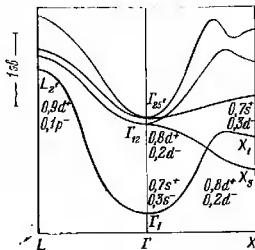


Рис. П.3. Структура зоны проводимости KI [67] с указанием относительной доли  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний катионов (+) и анионов (-).

Обсудим кратко основные особенности фундаментальных спектров щелочно-галогидных кристаллов, связанные с их зонной структурой. Нижнее возбужденное состояние отвечает экситонному переходу в точке  $\Gamma$ . Спин-орбитальное расщепление валентной зоны  $\Delta_{so}$  приводит к его дублетной структуре. При этом существенно соотношение между  $\Delta_{so}$  и энергией связи длинноволнового компонента экситона  $\Delta_{ex}$  (расстояние экситонного уровня от дна зоны проводимости). Грубо  $\Delta_{ex} \sim 1$  эв. Если  $\Delta_{so} < \Delta_{ex}$  (фториды, хлориды), то оба компонента галогенного дублета имеют энергию, меньшую энергии перехода зона — зона в точке  $\Gamma$ . Если же  $\Delta_{so} > \Delta_{ex}$  (йодиды), то коротковолновый компонент экситона попадает в область зона-зонных переходов. Такой экситон становится динамически неустойчивым и может распадаться на электронно-дырочные пары. Для бромидов  $\Delta_{so} \sim \Delta_{ex}$  и второй экситонный компонент попадает на край спектра зона-зонных переходов. В последнее время были обнаружены также более высокие члены экситонной серии (модель Ванье — Мотта) с  $n=2$  и в некоторых случаях с  $n=3$ . Подробное

обсуждение экситонных моделей можно найти в [7, 80]. Начало зонных переходов связано с особенностью типа  $M_0$  (ступенька). Она обнаруживается и в экспериментах по фотопроводимости. Дальнейший участок спектра на протяжении  $\sim 5$  эв определяется почти полностью

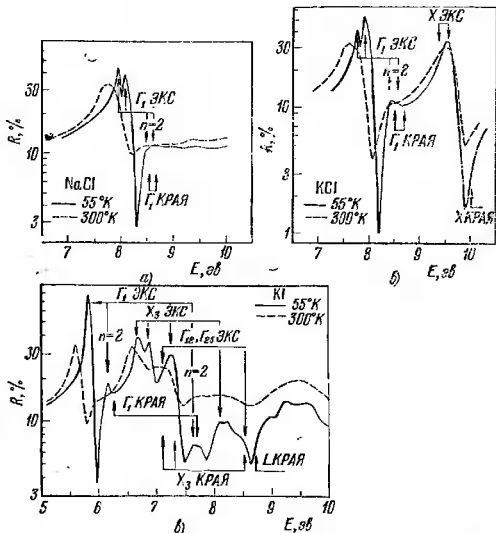


Рис. 14. Отражательная способность ( $R$ ): а) NaCl, б) KCl, в) KI по данным [68]. Сплошные линии  $T=55^\circ\text{K}$ , штриховые — комнатная температура.

типом катиона. В солях  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  этот участок содержит плато с относительно малой интенсивностью, а в солях  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  эта область содержит несколько пиков. Последние трактуются в настоящее время как экситоны, связанные с минимумом зоны проводимости  $X_3$ . Действительно, экситон Вауэ — Мотта формируется из состояний, при-

надлежащих малому участку зон. В принципе эти участки могут соответствовать различным минимумам зоны проводимости. Так как валентная зона в точке  $X$  полностью расщеплена (с учетом спин-орбитального взаимодействия), то  $X_3$ -экситон может иметь три компонента. Такую интерпретацию все же нельзя признать окончательной, поскольку расчеты формы спектров с учетом такого рода экситонных эффектов до сих пор не проведены. Описанные особенности спектров иллюстрируются спектрами отражения NaCl, KCl, KI [68] на рис. П.4.

До появления упомянутых расчетов зоны проводимости Филипс [81] пытался определить ее структуру, исходя из экспериментальных данных. Существование  $X_3$ -минимума не было известно. Для объяснения спектров солей  $K^+$  и  $Kp^+$  Филипс выдвинул гипотезу о так называемых гиперболических экситонах, т. е. экситонах, связанных с седловыми точками. Однако интерпретация, изложенная выше, не нуждается в использовании этой гипотезы.

**2. Фононные спектры.** Первые основательные расчеты колебательных спектров щелочно-галогидных кристаллов были выполнены Келлерманом [463] и Иона [464]. Их исследования продолжил Каро [465]. Однако используемая модель для сил взаимодействия между атомами была слишком грубой, и результаты этих работ расходились с опытом по ряду пунктов, служа качественной иллюстрацией положения вещей.

Фононный спектр бинарных ионных кристаллов типа NaCl содержит шесть ветвей, причем акустические и оптические ветви могут перекрываться. Это перекрытие отсутствует, и в фононном спектре появляется щель лишь в кристаллах с большой разницей масс ионов.

В последнее время был достигнут значительный прогресс в исследовании колебательных спектров ионных кристаллов. Это стало возможным благодаря, с одной стороны, применению методики неупругого рассеяния медленных нейтронов для восстановления фононных спектров: NaI, KBr [466, 467]; KI [468]; LiF [469]; NaCl [470, 471]; KCl [472]; NaF [473]. С другой стороны, появились реалистические модели сил взаимодействия в теории колебаний: модель деформируемых ионов Харди и Каро [474—476], модель оболочек, разработанная Диком, Оверхаузером, Кохреном и другими [477—483].

Наиболее общая теория, включающая, в принципе, указанные модельные варианты, была разработана Толпыго с сотрудниками [66, 484—493]. Они рассчитали также

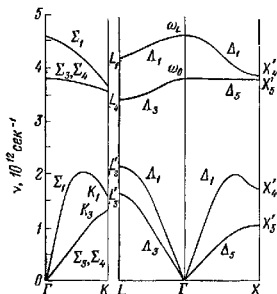


Рис. П.5. Типичные фоновые дисперсионные кривые щелочно-галогидных кристаллов (обладающих запрещенной щелью между акустическими и оптическими колебаниями вследствие заметного различия масс компонентов) [7].

фоновые спектры ряда конкретных кристаллов. Расчет для всех кристаллов со структурой NaCl выполнены Каро и Харди [476]. Типичные дисперсионные кривые приведены на рис. П.5.

Для интерпретации различных процессов, связанных с колебаниями, наиболее существенны фононы в критических точках зоны Бриллюэна, так как с ними связаны особенности плотности состояний. В табл. П.2 приводят-

Таблица П.2

Фононные частоты в точках  $\Gamma$ , X, L некоторых кристаллов

Кристалл	$\omega_1$	$\omega_2$	$X_3'$	$X_4'$	$X_5'$	$X_6'$	$L_3'$	$L_4'$	$L_5$	$L_1$
LiF	439	946	370	504	497	658	298	557	432	907
NaF	360	608	201	380	380	413	240	449	297	449
NaCl	226	—	110	197	244	—	163	241	—	—
NaI	172	244	60	90	182	188	76	111	168	248
KBr	173	240	60	103	179	193	106	135	147	208
KI	154	205	45	75	158	162	79	99	141	189

ся (в °К) значения фононных частот в точках  $X$  и  $L$  (граница зоны в направлении (111)), а также частоты поперечных ( $\omega_1$ ) и продольных ( $\omega_2$ ) колебаний в точке  $\Gamma$ , полученные нейтронной спектрографией [7].

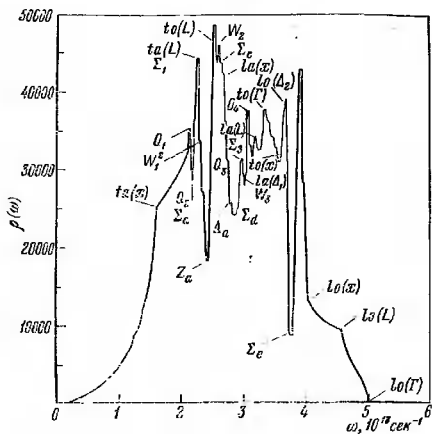


Рис. П.6. Функция распределения фононных частот NaCl, вычисленная в возможно хороших приближениях [494].

Спектральные плотности фононных состояний являются весьма сложными функциями и содержат помимо обычных особенностей Ван-Хова также и ряд других (обусловленных, например, пересечением ветвей). В целях иллюстрации на рис. П.6 приведена функция  $\rho(\omega)$  для NaCl [494], вычисленная с использованием 512 000 точек в  $k$ -пространстве.

Ряд сведений о колебаниях идеальных кристаллов может быть почерпнут из книг [7, 9, 221, 495].

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В тексте книги упоминались некоторые свойства центров, образуемых примесными анионными молекулами в щелочно-галлоидных кристаллах. В последнее время значение молекулярных центров сильно возросло и ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования их. Поэтому представлялось целесообразным изложить предельно сжато основные свойства молекулярных центров. Изложение основано на работах К. К. Ребане и Л. А. Ребане [422, 821, 920] и их развитии.

Небольшие примесные молекулярные ионы ( $O_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $SH^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$  и другие) образуют в щелочно-галлоидных кристаллах центры люминесценции, встраиваясь в анионные узлы решетки. Симметрия этих центров определяется, наряду с симметриями матрицы и молекулы, ориентацией последней по определенным кристаллографическим осям. Известны все возможности ориентации — по осям (100), (111) и (110). Ионы с избыточным зарядом ( $SO_4^{2-}$ ) ассоциируются с зарядокомпенсирующими дефектами.

Маделунговский потенциал в анионном узле является фактором, стабилизирующим по крайней мере нижайшие возбужденные состояния ряда молекул, неустойчивые в свободном состоянии. Об этом убедительно свидетельствует наличие внутримолекулярной примесной люминесценции. В остальном встройка в кристалл не изменяет существенно основные электронные состояния, внутренние колебания и другие индивидуальные характеристики молекул. Структура электронных уровней в большинстве случаев достаточно сложна. Система бесфононных линий в оптических спектрах отображает симметрию действующего кристаллического поля. С учетом ориентационного вырождения, связанного с возможностью нескольких ориентаций молекулы по осям данно-

го типа потенциальный рельеф для молекулы в кристалле имеет «многодолинный» характер. Наличие свободного спина у многих молекулярных центров обуславливает сигнал ЭПР и возможность магнитооптических эффектов, которые позволяют достаточно надежно определить ориентацию молекулы в кристалле.

Например, центр  $KCl - O_2^-$  ориентирован по осям типа (110) и имеет симметрию  $D_{2h}$  (центр  $KBr - O_2^-$  в то же время ориентирован по осям типа (111)). Люминесценция обязана электронному переходу  ${}^2\Pi_u(\sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^4) \rightarrow {}^2\Pi_g(\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3)$ , причем дипольный момент перехода параллелен молекулярной оси. Частота чисто электронного перехода составляет  $26\,966\text{ см}^{-1}$ .

Внутримолекулярные колебания (с точки зрения кристалла как целого это — новые степени свободы, вносимые примесью в кристалл) дают начало высокочастотным локальным колебаниям (частоты порядка  $10^8\text{ см}^{-1}$ ), т. е. их частоты превышают максимальную частоту фононов матрицы примерно в 4 раза. Соответственно доля участия ионов матрицы в локальных колебаниях мала. В отношении кристаллических колебаний примесная молекула ведет себя практически как анизотропный точечный дефект и может, в частности, вызывать локальные колебания в запретной щели или псевдолокальные колебания в области квази непрерывного спектра.

Большие частоты локальных колебаний позволяют отделить их от кристаллических при помощи адиабатического приближения. В нем медленные кристаллические колебания адиабатически следуют за локальными и вычисляются «адиабатические» потенциалы для различных состояний локальных колебаний в зависимости от координат кристаллических колебаний.

Своеобразную трансформацию претерпевают вращательные степени свободы молекул. Они сводятся генетически к вращательно-либрационным степеням свободы молекулярного центра, отвечающим возможности переориентации молекулы между ориентационно вырожденными положениями. Сам характер соответствующего релаксационного процесса может быть достаточно сложным и существенно зависеть от конкретной природы центра. Он может представлять собой квантовомехани-

ческое туннелирование при низких температурах и активационного типа процесс при высоких температурах. Энергетические уровни подобных «несвободных вращений» попадают в низкочастотный участок динамического спектра кристалла и взаимодействуют с акустическими фононами. Поскольку совместно с молекулой должно «перескочить» и вызвавшее его искажение решетки, релаксационный процесс носит в общем случае многофононную природу. Отсюда может происходить весьма существенное влияние матрицы на свойства молекулярного примесного центра.

Электрон-фононное взаимодействие имеется как с локальными, так и с кристаллическими колебаниями. Последнее обычно можно охарактеризовать как слабое или промежуточное. В итоге богатство различных динамических степеней свободы обуславливает разнообразие интересных физических свойств у молекулярных центров.

Существенную информацию о молекулярных центрах предоставляет изучение низкотемпературных чисто электронных и вибронных спектров поглощения и люминесценции, спектров резонансного и нерезонансного комбинационного рассеяния, инфракрасного поглощения, спектров горячей люминесценции \*) совместно с зависимостью квантового выхода люминесценции от частоты возбуждения и температуры. Свое место имеет также изучение ЭПР, параэлектрического охлаждения, низкотемпературной теплоемкости и теплопроводности.

Типичный вибронный спектр молекулярного центра состоит из серии бесфононных линий (вибронных полосок), наличие которой связано с рождением определенного числа квантов локального колебания одновременно с электронным переходом. Из этих серий в поглощении и излучении можно восстановить адиабатические потенциалы обоих электронных состояний и их колебательные подуровни. Достаточно слабое взаимодействие с кристаллическими колебаниями приводит к наличию фононных крыльев у бесфононных линий. В некоторых случаях крылья имеют в подавляющей степени однофононную

---

\*) Хотя горячая люминесценция происходит с термически неравновесно заселенных уровней (в результате оптического возбуждения), ее спектр не подвержен смазывающему и искажающему влиянию высокой температуры.

природу и отражают плотность состояний колебаний определенной симметрии (шолносимметричных). Например, в случае  $KI-O_2^-$  фононное крыло определяется хорошо плотностью состояний  $KI$ , на котором выделяется низкочастотное псевдолокальное колебание и локальное колебание в запретной щели.

Наличие серии вибронных полосок позволяет проследить взаимодействие в системе колебаний примесного центра. Для  $O_2^-$ -центров оно приводит к довольно яркому аномальному эффекту, выражающемуся в ослаблении электрон-фононного взаимодействия с ростом степени возбужденности локального колебания. Основная структура крыльев повторяется хорошо в вибронных сериях. Отклонения в повторяемости говорят об уменьшении суммарных стоксовых потерь на кристаллические колебания в серии с увеличением номера полосы, уменьшении вклада многофононных переходов в крыло. Уменьшаются ширины бесфононных линий в серии, в то время как при обычном положении можно было бы ожидать их уширения (излучательные переходы кончаются на более высоких уровнях локального осциллятора основного состояния, которые более размыты). Такое поведение объясняется ангармоническим взаимодействием локального и кристаллического колебаний. Колебательная ширина бесфононных линий, контур которых близок к лоренцеву с асимметрией в длинноволновую сторону, обусловлена модуляционным механизмом.

В некоторых случаях ( $KCl-NO_2^-$ ) бесфононные линии в вибронных спектрах элементарны. Эта структура может быть отнесена\*) к рождению одновременно с вибронным переходом квантов вращательно-либрационного движения, т. е. к переходам электронно-колебательно-вращательного типа. Вращательно-либрационные псевдолокальные состояния проявляются четко также в фононных крыльях инфракрасных линий поглощения локальных осцилляторов и спектрах комбинационного рассеяния. Использование направленных воздействий (внешние поля, одноосные деформации) позволяет уточнить природу этих состояний.

\*) Наблюдались также изотопические копии для главных максимумов, обусловленные, например, заменой одного  $O^{16}$  в  $O_2^-$  на  $O^{18}$ .

Горячая люминесценция с отдельных уровней локальных колебаний в процессе быстрой, по сравнению с оптическим временем жизни, колебательной релаксации наблюдается у ряда молекулярных центров (например, с молекулой  $\text{NO}_2^-$ ). Наряду с другими аргументами решающим при отнесении наблюдаемых линий к горячим является их последовательное исчезновение при соответствующем длинноволновом сдвиге возбуждения. При возбуждении на высокие колебательные уровни наблюдается падение выхода люминесценции вследствие конкуренции между релаксацией с данного колебательного уровня и потерей электронного возбуждения в безызлучательном переходе.

Еще более интересно, что у молекулы  $\text{NO}_2^-$  обнаруживается горячая люминесценция с возбужденных уровней квазисвободных вращений, связанная с неэффективностью передачи энергии окружающему кристаллу вращающейся дипольной молекулой.

Составление и решение системы кинетических уравнений для стационарного режима, учитывающей перераспределение энергии между локальными колебаниями и безызлучательные переходы в процессе колебательной релаксации, позволяет с привлечением данных о горячей люминесценции, оптических временах жизни и зависимости квантового выхода от частоты (при известных факторах Фраунка — Кондона) получить количественные оценки времени жизни отдельных колебательных уровней и вероятностей процессов, определяющих характер горячей люминесценции.

В результате комплексного использования всего высокоинформативного спектроскопического материала по молекулярным примесным центрам оказывается возможным внести значительную ясность во все процессы, связанные с вторичным свечением этих систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гостехиздат, 1953.
2. К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, «Мир», 1964.
3. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Изд-во «Штильница», Кишинев, 1962.
4. H. L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Frankfurt-Main, Akad. Verlagsges., 1967.
5. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
6. J. J. Markham, F-Centers in Alkali Halides, Acad. Press, N. Y., 1966.
7. Physics of Color Centers, Ed. W. Beall Fowler, Acad. Press, N. Y., 1968.
8. К. К. Ребане, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, «Наука», 1968.
9. А. Марадудин, Э. Монроль, Дж. Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, «Мир», 1965.
10. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, «Мир», 1968.
11. B. Gourary, F. Adrian, Sol. Stat. Phys. 10, 127 (1960).
12. H. Pick, Nuovo Cim., Suppl. № 2, 498 (1957).
13. F. Williams, JOSA 47, 869 (1957).
14. D. McClure, Sol. Stat. Phys. 9, 399 (1959).
15. W. Kohn, Sol. Stat. Phys. 5, 258 (1957).
16. С. И. Пекар, УФН 50, 197 (1953).
17. Ю. Е. Перлин, УФН 80, 553 (1953).
18. П. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР, № 29, 3 (1964).
19. П. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР, № 32, 97 (1967).
20. К. К. Ребане, Н. Н. Кристофель, Е. Д. Трифионов, В. В. Хижняков, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. п. 13, 87 (1964).
21. М. И. Петрашень, Энергетический спектр ионных кристаллов с примесными центрами, Тартуский ун-т, 1962.
22. К. К. Ребане, Теория оптических электронно-колебательных переходов в примесном центре кристалла, Тартуский ун-т, 1963.
23. Г. С. Завт, Теория колебаний кристаллической решетки, Тартуский ун-т, 1966.
24. О. И. Сильд, Теория центра люминесценции в кристалле, Тартуский ун-т, 1968.
25. Н. Н. Кристофель, К. К. Ребане, Сб. «Физика щелочногалогидных кристаллов», Рига, 1962, стр. 32.
26. Н. Н. Кристофель, К. К. Ребане, Českosl. Čas. Fys. 3A, 241 (1963).

27. Ю. Е. Перлип, Е. П. Покатплов, К. С. Кабисов, Ш. Н. Гифейсман, Б. С. Цукерблат, М. М. Русанов, Уч. зап. Кишиневск. ун-та 80, 3 (1965).
28. В. А. Коварский, Кинетика безызлучательных процессов, АН МолдССР, Кишинев, 1968.
29. D. Dexter, Nuovo Cim. 7, Suppl. 2, 245 (1957).
30. D. Dexter, Sol. Stat. Phys. 6, 353 (1958).
31. H. Meuser, Halbleiterprobleme III, 230 (1956).
32. J. Margham, Rev. Mod. Phys. 31, 956 (1959).
33. A. A. Maradudin, Repts. Progr. in Phys. 28, 331 (1965).
34. Y. Toyozawa, 1966 Tokyo Summer Lect. in Theor. Phys. I, Syokabo, Tokyo, 1967, p. 90.
35. Центры окраски, Сб. статей, ИЛ, 1958.
36. Lattice Dynamics, J. Phys. Chem. Sol., Suppl. 1, 1965.
37. Localized Excitations in Solids, Ed. R. Wallis, Plenum Press, N. Y., 1968.
38. J. Schulman, D. Compton, Color Centers in Solids, Pergamon Press, N. Y., 1962.
39. Д. Кюри, Люминесценция кристаллов, ИЛ, 1961.
40. Ф. Д. Клемент, Тр. ИФА АН ЭССР, № 1, 3 (1955).
41. Ф. Д. Клемент, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 480 (1962); 29, 86 (1965).
42. Ч. Б. Лушик, Тр. ИФА АН ЭССР, № 3 (1955).
43. Ч. Б. Лушик, Опт. и спектр. 8, 839 (1960); Тр. ИФА АН ЭССР, № 6, 5 (1957).
44. Ч. Б. Лушик, Н. Е. Лушик, К. К. Шварц, Опт. и спектр. 9, 215 (1960); Тр. ИФА АН ЭССР, № 8, 3 (1958).
45. С. Г. Зазубович, Н. Е. Лушик, Ч. Б. Лушик, Опт. и спектр. 15, 381 (1963).
46. Ч. Б. Лушик, П. Е. Лушик, С. Г. Зазубович, И. А. Мугурга, Сб. «Физика щелочно-галогидных кристаллов», Рига, 1962.
47. R. Edgerton, K. Teegarden, Phys. Rev. 129, 169 (1963).
48. R. Eppler, Chem. Rev. 61, 523 (1961).
49. S. Klick, J. Schulman, Sol. Stat. Phys. 5, 97 (1957).
50. F. Seitz, Trans. Farad. Soc. 35, 74 (1939); J. Chem. Phys. 6, 150 (1938).
51. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 26, 7 (1954).
52. A. Fukuda, Sci. Light 13, 3 (1964).
53. П. П. Феофилов, А. А. Каплянский, УФН 76, 201 (1962).
54. А. А. Карлуанский, J. de Phys. 26, Suppl. 8—9, C 4—39 (1967).
55. Н. В. Старостин, П. П. Феофилов, УФН 97, 621 (1969).
56. L. van Hove, Phys. Rev. 89, 1189 (1953).
57. E. Rittner, R. Hutner, F. Du Pre, J. Chem. Phys. 17, 198, 204 (1949).
58. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. 12, 422 (1954).
59. H. Naken, W. Schottky, Z. Physik. Chem. 16, 218 (1958).
50. К. Б. Толпыго, УФН 74, 269 (1961).
61. S. Nettel, Phys. Rev. 121, 425 (1961).
62. T. Grimley, Proc. Phys. Soc. 71, 749 (1958).
63. L. Howland, Phys. Rev. 109, 1927 (1958).
64. Т. И. Кучер, К. Б. Толпыго, ФТТ 2, 2301 (1960).

65. A. Kunz, *Phys. Rev.* **151**, 620 (1966).
66. К. Б. Толпыго, Д. И. Шека, *ФТТ* **5**, 2609 (1963).
67. Y. Onadera, H. Okazaki, T. Inui, *J. Phys. Soc. Japan* **166**, 863 (1968).
68. G. Baldini, B. Bosacchi, *Phys. Rev.* **166**, 863 (1968).
69. З. Я. Евсеев, К. Б. Толпыго, *ФТТ* **4**, 3644 (1962).
70. З. Я. Евсеев, *ФТТ* **5**, 2346 (1963).
71. Z. Ya. Evseev, K. B. Tolpygo, *Phys. Stat. Sol.* **34**, 45 (1969).
72. S. Oyama, T. Miyakawa, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 868 (1966).
73. P. De Cicco, *Phys. Rev.* **153**, 931 (1967).
74. J. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
75. M. Balarin, *Z. Phys. Chem.* **213**, 44 (1960).
76. Y. Onadera, *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 469 (1968).
77. L. Bueckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, *Phys. Rev.* **50**, 68 (1936).
78. C. Fong, M. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 22 (1968).
79. T. Clark, K. Kliever, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 167 (1968).
80. Р. Нокс, Теория экситонов, «Мир», 1965.
81. Дж. Филлипс, Оптические спектры твердых тел, «Мир», 1968.
82. I. Tamsh, *Phys. Z. Sowjetunion* **1**, 733 (1932).
83. R. de Kronig, W. Penney, *Proc. Roy. Soc.* **130**, 499 (1931).
84. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, Гостехиздат, 1947.
85. D. Saxop, R. Hutner, *Philips Res. Repts* **4**, 81 (1949).
86. H. James, *Phys. Rev.* **76**, 1602 (1949).
87. G. Koster, J. Slater, *Phys. Rev.* **95**, 1167 (1954); **96**, 1208 (1954).
88. G. Koster, *Phys. Rev.* **95**, 1436 (1954).
89. W. Fowler, *Phys. Stat. Sol.* **26**, 639 (1968).
90. H. Schmidt, *Phys. Rev.* **105**, 425 (1957).
91. W. Hoogenstraaten, *Philips Res. Repts* **13**, 515 (1958).
92. C. Kittel, A. Mitchell, *Phys. Rev.* **96**, 1488 (1954).
93. К. К. Ребане, Тр. ИФА АН ЭССР, № 5, 72 (1956).
94. Л. В. Келдыш, *ЖЭТФ* **45**, 364 (1963).
95. В. И. Шека, Д. И. Шека, *ЖЭТФ* **51**, 1445 (1966); *Укр. физ. журн.* **14**, 720 (1969).
96. К. Б. Толпыго, *ФТТ* **11**, 2846 (1969).
97. К. Веннеманн, *Phys. Rev.* **137**, A1497 (1965).
98. J. Callaway, A. Hughes, *Phys. Rev.* **156**, 860 (1967).
99. В. Н. Рябоконь, К. К. Свидзинский, *ФТТ* **11**, 585 (1969).
100. J. Luttinger, W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955); **98**, 915 (1955).
101. J. Sak, *Phys. Stat. Sol.* **27**, 521 (1968).
102. L. Sham, *Phys. Rev.* **150**, 720 (1966).
103. H. Bethe, *Ann. Phys.* **3**, 133 (1929).
104. F. vander Lage, H. Bethe, *Phys. Rev.* **71**, 612 (1947).
105. K. Hellwege, *Ann. Phys.* **4**, 95 (1948).
106. D. Bell, *Rev. Mod. Phys.* **26**, 311 (1954).
107. P. Meijer, *Phys. Rev.* **95**, 1443 (1954).
108. G. Koster, *Sol. Stat. Phys.* **5**, 174 (1957).
109. А. В. Соколов, В. П. Широковский, *УФН* **60**, 617 (1956).
110. G. Herzfeld, P. Meijer, *Sol. Stat. Phys.* **12**, 1 (1961).

111. C. Jorgensen, *Sol. Stat. Phys.* **13**, 375 (1962).
112. S. Sugano, *J. Appl. Phys.* **33**, Suppl. 1, 303 (1962).
113. A. von Hippel, *Z. Phys.* **101**, 680 (1936).
114. Н. Мотт, Р. Герни, *Электронные процессы в ионных кристаллах*, ИЛ, 1950.
115. J. I. Frenkel, *Phys. Rev.* **37**, 1276 (1931).
116. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **6**, 647 (1936).
117. R. Tomaschek, *Physik Z.* **33**, 878 (1932).
118. C. Klick, *Phys. Rev.* **85**, 154 (1952); **85**, 723 (1952).
119. C. Klick, J. Schuilman, *JOSA* **42**, 910 (1952).
120. F. Williams, M. Hebb, *Phys. Rev.* **84**, 1181 (1951).
121. D. Dexter, C. Klick, G. Russel, *Phys. Rev.* **100**, 603 (1955).
122. G. Russel, C. Klick, *Phys. Rev.* **101**, 1473 (1956).
123. K. Maeda, *J. Phys. Chem. Sol.* **9**, 335 (1959).
124. T. Timusk, *J. Phys. Chem. Sol.* **26**, 849 (1965).
125. F. Lüty, W. Gebhardt, *Z. Phys.* **169**, 475 (1962).
126. F. Lüty, H. Pisk, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, Suppl. II, 240 (1963).
127. А. Ш. Еренчинов, О. И. Сильд, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 37, 46 (1968).
128. Р. А. Лвармаа, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 37, 52 (1968).
129. J. Van-Vleck, *J. Chem. Phys.* **7**, 72 (1939); **8**, 787 (1940).
130. J. Van-Vleck, *Phys. Rev.* **41**, 208 (1932).
131. N. Mott, M. Littleton, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 485 (1938).
132. P. Brauer, *Halbleiter und Phosphore*, AV, Berlin, 1958, S. 53.
133. H. Kanzaki, *J. Phys. Chem. Sol.* **2**, 24 (1957).
134. J. Hardy, *J. Phys. Chem. Sol.* **15**, 39 (1960); **23**, 113 (1962).
135. J. Hardy, A. Lidiard, *Phil. Mag.* **15**, 825 (1967).
136. P. Klemens, A. Maradudin, *Phys. Rev.* **123**, 804 (1961).
137. P. Flinn, A. Maradudin, *Ann. Phys.* **18**, 81 (1962).
138. И. С. Журков, В. С. Оскотский, *ЖЭТФ* **43**, 2261 (1962).
139. H. Bennett, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **72A**, 475 (1968).
140. G. Dienes, *J. Chem. Phys.* **16**, 620 (1948).
141. J. Reitz, J. Gammel, *J. Chem. Phys.* **19**, 894 (1951).
142. M. Tosi, F. Fumi, *Nuovo Cim.* **7**, 75 (1958).
143. T. Kurosawa, *J. Appl. Phys.* **31**, Suppl. 1, 320 (1962).
144. F. Williams, *J. Chem. Phys.* **19**, 457 (1951).
145. Н. Д. Потехина, *Опт. и спектр.* **2**, 388 (1957).
146. A. Franklin, *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 823 (1968).
147. B. Dick, T. Das, *Phys. Rev.* **127**, 1053 (1963).
148. R. Hatcher, G. Dienes, *Phys. Rev.* **134**, A214 (1964).
149. B. Dick, *Phys. Rev.* **145**, 609 (1966).
150. I. Boswara, A. Lidiard, *Phil. Mag.* **16**, 805 (1967).
151. A. Scholz, *Phys. Stat. Sol.* **7**, 973 (1964); **25**, 285 (1968).
152. M. Tosi, M. Doyama, *Phys. Rev.* **151**, 642 (1966).
153. Y. Yamashita, T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 944 (1954).
154. M. Stiefler, S. Jaswal, *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 827 (1969).
155. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 7, 85 (1958).
156. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 10, 3 (1959); № 11, 180 (1960).
157. Н. Н. Кристофель, *ФТТ* **5**, 2367 (1963).
158. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 15, 3 (1961).

159. Н. П. Кристофель, П. И. Консин, Тр. ИФА АН ЭССР, № 26, 6 (1964).
160. Н. Н. Кристофель, Э. Э. Тюрксоп, ФТТ 6, 1246 (1964).
161. Б. З. Малкин, ФТТ 11, 1208 (1969).
162. З. И. Иваненко, Б. З. Малкин, ФТТ 11, 1859 (1969).
163. П. Кристофель, Х. Ихер, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. 17, 401 (1968).
164. P. Goossens, P. Phariseau, Physica 32, 1713. 1724 (1966).
165. S. Tibbs, Trans. Farad. Soc. 35, 1471 (1939).
166. С. И. Пекар, ЖЭТФ 22, 641 (1952).
167. М. А. Кривоглаз, С. И. Пекар, Тр. ИФ АН УССР, вып. 4, 37 (1953).
168. В. М. Буймистров, С. И. Пекар, ЖЭТФ 32, 1193 (1957).
169. С. И. Пекар, Ю. Е. Перлин, ЖЭТФ 43, 1108 (1963).
170. С. И. Пекар, Ю. Е. Перлин, ФТТ 6, 3073 (1964).
171. В. М. Буймистров, ФТТ 5, 3264 (1963).
172. W. Fowler, D. Dexter, Phys. Stat. Sol. 2, 821 (1962).
173. С. И. Пекар, Ю. Е. Перлин, Phys. stat. sol. 6, 615 (1964).
174. В. М. Буймистров, ФТТ 5, 3264 (1963).
175. R. S. Ahrenkiel, F. Brown, Phys. Rev. 136, A222 (1964).
176. J. Hopfield, J. Worlock, Phys. Rev. 137, A1455 (1965).
177. S. I. Peкар, Nuovo Cim. 60B, 291 (1969).
178. F. Williams, Phys. Rev. 83, 877 (1951).
179. F. Williams, J. Phys. Chem. 57, 780 (1953).
180. F. Williams, B. Segall, P. Johnson, Phys. Rev. 108, 46 (1957).
181. R. Knox, D. Dexter, Phys. Rev. 104, 1245 (1956).
182. F. Williams, H. Eyring, J. Chem. Phys. 15, 289 (1947).
183. К. Huang, A. Phys. Proc. Roy. Soc. A204, 406 (1950).
184. R. O'Rourke, Phys. Rev. 91, 265 (1953).
185. М. А. Кривоглаз, Опт. и спектр. 1, 54 (1955).
186. А. С. Давыдов, Тр. ИФ АН УССР, вып. 3, 36 (1952).
187. А. М. Патнер, Г. Е. Зильберман, ФТТ 1, 1697 (1959); 3, 687 (1961).
188. А. Ф. Лубченко, Опт. и спектр. 2, 159, 439 (1957).
189. А. Ф. Лубченко, Phys. Stat. Sol. 6, 319 (1964).
190. А. Ф. Лубченко, Б. М. Павлик, Phys. Stat. Sol. 7, 105, 433 (1964).
191. M. Lax, J. Chem. Phys. 20, 1753 (1952).
192. R. Kubo, Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys 13, 160 (1955).
193. H. Meyer, Physica 21, 253 (1955).
194. M. Wagner, Z. Naturforsch 14a, 21 (1959).
195. С. В. Тябликов, В. А. Москаленко, Уч. зап. Кишиневск. ун-та 15, 143 (1960); ДАН 139, 851 (1961).
196. Ю. Е. Перлин, Уч. зап. Кишиневск. ун-та 39, 3 (1959).
197. Ю. Е. Перлин, ФТТ 2, 1915 (1960).
198. И. В. Абаренков, Вестн. ЛГУ, № 22, 10 (1961).
199. Л. С. Кукушкин, ФТТ 5, 2170 (1963); 7, 59 (1965).
200. Е. Д. Трифонов, В. И. Тамарченко, Вестн. ЛГУ, № 16, 21 (1965).
201. M. Wagner, Z. Phys. 214, 78 (1968).

202. К. К. Ребане, А. А. Рентель, О. И. Сильд, Инж. физ. журн. 2, 60 (1959).
203. К. К. Ребане, О. И. Сильд, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 539 (1960).
204. К. К. Ребане, Опт. и спектр. 9, 521-557 (1960).
205. К. К. Ребане, О. И. Сильд, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. и. 9, 313 (1960).
206. К. К. Ребане, А. П. Пурга, О. И. Сильд, В. В. Хижняков, Тр. ИФА АН ЭССР, № 14, 31, 48 (1961).
207. К. К. Ребане, О. И. Сильд, Опт. и спектр. 13, 465 (1962).
208. К. К. Ребане, О. И. Сильд, И. Ю. Техвер, Тр. ИФА АН ЭССР, № 27, 23 (1964).
209. V. Nižnjakov, A. Purga, K. Rebane, O. Sild, Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore II, AV Berlin, 1962, S. 16.
210. T. Keil, Phys. Rev. 140, A601 (1965).
211. A. Gold, T. Keil, Phys. Stat. Sol. 13, 175 (1966).
212. И. В. Абаренков, Н. Н. Кристофель, М. И. Петрашнев, Опт. и спектр. 10, 487 (1961).
213. Г. С. Завт, Н. Н. Кристофель, Опт. и спектр. 13, 229 (1962).
214. Н. Н. Кристофель, Г. С. Завт, ФТТ 5, 1279 (1963).
215. Н. Н. Кристофель, К. К. Ребане, О. И. Сильд, В. В. Хижняков, Опт. и спектр. 15, 569 (1963).
216. К. К. Ребане, Е. Д. Трифионов, В. В. Хижняков, Тр. ИФА АН ЭССР, № 27, 3 (1964).
217. E. Hüllerdaas, Z. Phys. 63, 771 (1930).
218. R. Landshoff, Z. Phys. 102, 201 (1936).
219. P.-O. Löwdin, A Theoretical Investigation into some Properties of Ionic Crystals, Thesis, Uppsala, 1948.
220. P. O. Löwdin, Adv. in Phys. 5, № 17 (1956).
221. М. Борн, Х. Куиц, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
222. D. Hafemeister, W. Flygare, J. Chem. Phys. 43, 795 (1965).
223. D. Hafemeister, J. Zahrt, J. Chem. Phys. 47, 1428 (1967).
224. З. Я. Евсеев, К. Б. Толпыго, ФТТ 9, 3 (1967).
225. К. Б. Толпыго, Укр. физ. журн. 2, 242 (1957).
226. J. Simpson, Proc. Roy. Soc. A197, 269 (1949).
227. J. Krumbansl, N. Schwartz, Phys. Rev. 89, 1154 (1953).
228. W. Fowler, Phys. Rev. 135, A1725 (1964).
229. W. Fowler, Phys. Rev. 151, 657 (1966).
230. H. Haken, Nuovo Cim. 10, 1230 (1956).
231. H. Bennett, Phys. Rev. 169, 729 (1968).
232. S. Wang, Phys. Rev. 132, 573 (1963); 153, 939 (1967).
233. S. Wang, Phys. Rev. 147, 527 (1966).
234. S. Wang, Progr. Theor. Phys. 33, 1001 (1965).
235. S. Wang, Phys. Rev. 147, 521 (1966).
236. S. Wang, Phys. Stat. Sol. 28, 401 (1967).
237. S. Wang, C. Chu, Phys. Rev. 154, 838 (1967).
238. S. Wang, Phys. Stat. Sol. 23, 387 (1967).
239. S. Wang, Phys. Rev. 170, 799 (1968).
240. И. В. Абаренков, Вестн. ЛГУ, № 16, 5 (1958); № 22, 14 (1958).

241. И. В. Абаренков. Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1320 (1958).
242. B. Gourary, F. Adrian, Phys. Rev. 105, 1180 (1957).
243. B. Gourary, P. Luke, Phys. Rev. 107, 980 (1957).
244. B. Gourary, Phys. Rev. 112, 337 (1958).
245. B. Gourary, A. Fein, J. Appl. Phys. 33, Suppl. 1, 331 (1962).
246. C. Laughlin, Sol. Stat. Comm. 3, 55 (1965).
247. H. Ivey, Phys. Rev. 72, 341 (1947).
248. R. Wood, J. Phys. Chem. Sol. 26, 615 (1965).
249. И. В. Абаренков, Опт. и спектр. 9, 418 (1960).
250. И. В. Абаренков, Диссертация, ЛГУ, 1959.
251. T. Kojima, J. Phys. Soc. Japan 12, 908, 918 (1957).
252. J. Konitzer, J. Markham, J. Chem. Phys. 32, 843 (1960).
253. M. Wagner, Z. Naturforsch. 15a, 889 (1960); 16a, 302, 410 (1961).
254. R. Wood, J. Korringa, Phys. Rev. 123, 1138 (1961).
255. R. Wood, Phys. Rev. Lett. 11, 202 (1963).
256. R. Wood, H. Joy, Phys. Rev. 136, A451 (1964).
257. K. Thommen, Z. Phys. 186, 347 (1965).
258. T. Hunter, Mol. Phys. 14, 171 (1968).
259. J. Kübler, R. Friauf, Phys. Rev. 140, A1735 (1965).
260. W. Smith, Phys. Rev. 136, A243 (1964).
261. В. Л. Винецкий, В. Я. Кравченко, ФТТ 6, 153 (1964).
262. J. Kemp, V. Neeley, Phys. Rev. 132, 215 (1963).
263. H. den Hartog, J. Arends, Phys. Stat. Sol. 23, 713 (1967).
264. A. Stoneham, W. Hayes, P. Smith, J. Stott, Proc. Roy. Soc. A306, 369 (1968).
265. R. Fleming, Phys. Stat. Sol. 29, K77 (1968).
266. F. Adrian, Phys. Rev. 107, 488 (1957).
267. A. Gold, J. Chem. Phys. 35, 2180 (1961).
268. М. Ф. Дейген, А. Б. Ройцин, ЖЭТФ 38, 489 (1960).
269. М. Ф. Дейген, ФТТ 5, 1126 (1963).
270. Е. Д. Трифионов, Вестн. ЛГУ, № 4, 22 (1960).
271. М. И. Володичева, Е. Д. Трифионов, ФТТ 5, 333 (1963).
272. М. Ф. Дейген, И. Н. Жеру, ФТТ 9, 1679 (1967).
273. D. Smith, Phys. Rev. 137, A574 (1965).
274. J. Mort, F. Lüty, F. Brown, Phys. Rev. 137, A566 (1965).
275. C. Henry, S. Schnatterly, C. Slichter, Phys. Rev. Lett. 13, 130 (1964).
276. C. Henry, Phys. Rev. 140, 256 (1965).
277. F. Brown, B. Cavenett, W. Hayes, Proc. Roy. Soc. A300, 78 (1967).
278. Ю. Е. Перлин, Л. С. Харченко, Уч. зап. Кишиневск. ун-та 90, 3 (1967).
279. W. Fowler, D. Dexter, Phys. Rev. 128, 2154 (1962).
280. R. Swan, F. Brown, Phys. Rev. 130, 34 (1963).
281. W. Fowler, D. Dexter, Phys. Stat. Sol. 3, 1865 (1963).
282. D. Smith, G. Spinolo, Phys. Rev. 140, A2121 (1965).
283. W. Fowler, E. Calabrese, D. Smith, Sol. Stat. Comm. 5, 569 (1967).
284. L. Page, J. Strozier Jr., E. Hugh, Phys. Rev. Lett. 21, 349 (1968).
285. C. Klick, M. Kabler, Phys. Rev. 131, 1075 (1963).
286. C. Klick, Phys. Rev. 137, A1814 (1965).

287. Н. Кристофель, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. н. 15, 606 (1966).
288. H. Wille, Z. Naturforsch. 24, 64 (1969).
289. С. И. Пекар, О. Ф. Томасевич, ЖЭТФ 21, 1218 (1951).
290. В. Л. Винецкий, ЖЭТФ 33, 780 (1957).
291. L. Rincherle, Proc. Phys. Soc. A64, 648 (1951).
292. А. Г. Чебан, Уч. зап. Кишиневск. ун-та 15, 183 (1960); Опт. и спектр. 14, 505 (1963).
293. S. La, R. Bartram, Phys. Rev. 144, 670 (1966).
294. А. А. Березин, ФТТ 9, 2756 (1967).
295. J. Strozier, V. Dick, Phys. Stat. Sol. 31, 203 (1969).
296. Б. Я. Фрезинский, Вестн. ЛГУ, № 10, 66 (1966).
297. D. Lynch, D. Robinson, Phys. Rev. 174, 1050 (1968).
298. М. И. Петрашень, Л. В. Иванова, Г. Вольф, Вестн. ЛГУ, № 10, 29 (1956).
299. М. И. Петрашень, И. В. Лбаренков, Н. Н. Кристофель, Вестн. ЛГУ, № 16, 7 (1960); Опт. и спектр. 9, 527 (1960).
300. Н. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР, № 7, 112 (1958).
301. Н. Н. Кристофель, Т. С. Ринне, Тр. ИФА АН ЭССР, № 10, 38 (1959).
302. Н. Н. Кристофель, Э. Э. Тюрксои, Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 216 (1963).
303. Н. Н. Кристофель, Х. Пхер, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. н. 16, 131 (1967).
304. Н. Н. Кристофель, ФТТ 3, 1873 (1961).
305. А. К. Годкалис, Тр. ИФА АН ЭССР, № 20, 148 (1963).
306. А. К. Годкалис, Тр. ИФА АН ЭССР, № 32, 86 (1966).
307. Е. В. Смирнова, Вестн. ЛГУ, № 16, 66 (1962); Тр. ГОИ 33, 175 (1966).
308. Я. Г. Дорфман, Дипмагнетизм и химическая связь, Физматгиз, 1961.
309. М. И. Петрашень, Т. Л. Гутман, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 668 (1958).
310. М. И. Петрашень, Т. Л. Гутман, М. Баларин, Вестн. ЛГУ, № 22, 28 (1958).
311. M. Valagin, Ann. Phys. 6, 120 (1960); 7, 113 (1961).
312. M. Valagin, Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, AV, Berlin, 1960, S. 236.
313. K. Mansikka, F. Bystrand, J. Phys. Chem. Sol. 27, 1073 (1966).
314. G. Pettersson, J. Vallin, J. L. Calais, K. Mansikka, Ark. Fys. 37, 267 (1968).
315. M. Tosi, Sol. Stat. Phys. 16, 1 (1961).
316. Н. Н. Кристофель, Материалы VII совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 49.
317. Н. Н. Кристофель, Опт. и спектр. 7, 78 (1958).
318. N. Kristoffel, Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore II, AV, Berlin, 1962, S. 5.
319. Н. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР, № 12, 20 (1960); Опт. и спектр. 9, 615 (1960).
320. Н. Н. Кристофель, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 533 (1961).
321. Н. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР, № 21, 3 (1962).

322. Н. Н. Кристофель, *Опт. и спектр.* 18, 798 (1965).
323. Н. Н. Кристофель, *Опт. и спектр.* 22, 74 (1967).
324. N. Kristoffel, *Proc. Intern. Conf. Luminescence, Budapest, 1966, Hungarian Acad. Sci., 1968, p. 824.*
325. Н. Кристофель, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.* 18, 353 (1969).
326. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР, № 10, 44 (1959).*
327. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР, № 20, 122 (1963).*
328. Н. Н. Кристофель, Г. С. Завт, *Опт и спектр.* 16, 256 (1964).
329. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР, № 17, 3 (1961).*
330. Н. Н. Кристофель, А. К. Годкалис, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. н.* 14, 507 (1965).
331. Н. Н. Кристофель, Г. С. Завт, *Опт. и спектр.* 20, 667 (1966).
332. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР, № 32, 46 (1967).*
333. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР, № 32, 54 (1967); Изв. АН СССР, сер. физ.* 30, 1533 (1966).
334. Н. Н. Кристофель, Г. С. Завт, *Тр. ИФА АН ЭССР, № 32, 86 (1967).*
335. Н. Д. Потехина, *Опт. и спектр.* 8, 832 (1960).
336. R. Knoch, *J. Phys. Chem. Sol.* 9, 238, 265 (1959).
337. A. Gold, *J. Phys. Chem. Sol.* 18, 218 (1961).
338. A. Gold, *Phys. Rev.* 124, 1740 (1961).
339. A. Gold, R. Knoch, *J. Chem. Phys.* 36, 2805 (1962).
340. T. Keil, A. Gold, *Phys. Rev.* 136, A252 (1964); 140, A906 (1965).
341. G. Baldini, *Phys. Rev.* 136, A248 (1964).
342. R. Knoch, *Phys. Rev.* 115, 1059 (1969).
343. S. Sugano, *J. Chem. Phys.* 36, 122 (1962).
344. Ф. Ф. Гаврилов, Б. Л. Двинянинов, Б. В. Шульгин, *Опт. и спектр.* 22, 81 (1967).
345. Н. В. Абаренков, А. А. Киселев, *Опт. и спектр.* 9, 765 (1960).
346. B. Gourary, *Phys. Rev.* 112, 337 (1958).
347. C. Sennett, *J. Phys. Chem. Sol.* 26, 1097 (1965).
348. H. Spector, S. Mitra, H. Schmeising, *J. Chem. Phys.* 46, 2676 (1967).
349. R. Wood, U. Örik, *Phys. Rev.* 162, 736 (1967).
350. R. Wood, R. Gilbert, *Phys. Rev.* 162, 746 (1967).
351. H. Mimura, Y. Uemura, *J. Phys. Soc. Japan* 14, 1011 (1959).
352. K. Cho, H. Kamimura, Y. Uemura, *J. Phys. Soc. Japan* 21, 2244 (1966).
353. K. Cho, *J. Phys. Soc. Japan* 23, 1296 (1967).
354. F. Fischer, *Zs. Phys.* 204, 351 (1967).
355. G. Dienes, R. Hatcher, R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* 157, 692 (1967).
356. W. Johnson, A. Scott, *J. Chem. Phys.* 41, 1666 (1964).
357. H. Ohkura, *Phys. Rev.* 136, A446 (1964).
358. B. Dick, *Phys. Stat. Sol.* 28, 223 (1968).
359. D. Smith, *Phys. Rev.* 166, 848 (1968).
360. W. Fowler, D. Dexter, *Phys. Rev.* 176, 337 (1969).
361. H. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* 161, 220 (1937).
362. Г. Лоуге-Хиггис, *УФН* 83, 137 (1964).
363. U. Örik, M. Pryce, *Proc. Roy. Soc. A* 238, 423 (1957).

364. H. Kamimura, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1612 (1959).
365. Y. Toyozawa, M. Inoue, J. Phys. Soc. Japan **20**, 1289 (1965); **21**, 1663 (1966).
366. P. Moran, Phys. Rev. **137**, A1016 (1965).
367. R. Knox, Phys. Rev. **154**, 799 (1967).
368. C. Henry, S. Schnatterly, C. Slichter, Phys. Rev. **137**, A583 (1965).
369. S. Schnatterly, Phys. Rev. **140**, A1364 (1965).
370. W. Gebhardt, K. Maier, Phys. Stat. Sol. **8**, 303 (1965).
371. W. Gebhardt, Phys. Rev. **159**, 726 (1967).
372. A. Hughes, W. Runciman, Proc. Phys. Soc. **90**, 827 (1967).
373. R. Hetrick, W. Compton, Phys. Rev. **155**, 649 (1967).
374. A. Honma, Sci. of Light **16**, 212 (1967).
375. A. Honma, J. Phys. Soc. Japan **24**, 1082 (1968).
376. D. Bimberg, W. Dultz, W. Gebhardt, Phys. Stat. Sol. **31**, 661 (1969).
377. D. Bimberg, W. Dultz, K. Fussgaenger, W. Gebhardt, Z. Phys. **224**, 364 (1969).
378. Н. Н. Кристофель, Опт. и спектр. **24**, 549 (1968).
379. Н. Н. Кристофель, Опт. и спектр. **26**, 547 (1969).
380. Б. С. Цукерблат, ЖЭТФ **51**, 831 (1966).
381. Б. Г. Вехтер, Б. С. Цукерблат, ФТТ **10**, 1574 (1968).
382. Б. Г. Вехтер, Опт. и спектр. **20**, 258 (1966).
383. Ш. Н. Гифейсмац, Ю. Е. Перлин, ЖЭТФ **49**, 1237 (1965).
384. Ю. Е. Перлин, Ю. Б. Розенфельд, Б. С. Цукерблат, ФТТ **8**, 3490 (1966).
385. Ю. Е. Перлин, ФТТ **10**, 1941 (1968).
386. Ю. Б. Розенфельд, Б. Г. Вехтер, Б. С. Цукерблат, ЖЭТФ **55**, 2252 (1968).
387. Ю. Е. Перлин, Л. С. Харченко, Б. С. Цукерблат, ФТТ **11**, 1065 (1969).
388. W. Bron, M. Wagner, Phys. Rev. **145**, 689 (1966).
389. K. Cho, J. Phys. Soc. Japan **25**, 1372 (1968).
390. K. Cho, J. Phys. Soc. Japan **27**, 646 (1968).
391. В. В. Хижняков, Изв. АП ЭССР, сер. физ.-матем. **19**, 244 (1970).
392. B. Gougaru, P. Luke, Phys. Rev. **107**, 960 (1957).
393. В. Л. Винецкий, Опт. и спектр. **9**, 64 (1960).
394. Р. А. Эварестов, Вестн. ЛГУ, № **22**, 39, 45 (1963).
395. Р. А. Эварестов, Вестн. ЛГУ, № **22**, 37 (1964).
396. Р. А. Эварестов, Опт. и спектр. **16**, 361 (1964).
397. A. Meyer, R. Wood, Phys. Rev. **113**, A1436 (1964).
398. R. A. Evarestov, Phys. Stat. Sol. **31**, 401 (1969).
399. Р. А. Эварестов, Спектроскопия твердого тела, Сборник № 4, «Наука», 1969, стр. 26.
400. R. A. Evarestov, V. M. Treiger, Phys. Stat. Sol. **33**, 873 (1969).
401. R. Silsbee, Phys. Rev. **138**, A180 (1965).
402. А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, ФТТ **11**, 149 (1969).
403. Ван-Чжи-ган, А. А. Киселев, ФТТ **5**, 3231 (1963).
404. А. А. Киселев, ФТТ **5**, 3238 (1963).

405. R. Fuchs, *Phys. Rev.* **111**, 387 (1958).
406. F. Bassani, N. Inchauspe, *Phys. Rev.* **105**, 819 (1957).
407. H. Rosenstock, *Phys. Rev.* **131**, 1111 (1963).
408. Г. А. Розман, *ФТТ* **7**, 1921 (1965).
409. S. Bowen, M. Gomez, J. Krumhansl, J. Matthew, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 1105 (1966).
410. G. Dienes, R. Hatcher, R. Smoluchowski, W. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 25 (1966).
411. H. Shore, *Phys. Rev.* **151**, 570 (1966).
412. Н. Н. Кристофель, Г. С. Завт, *ФТТ* **9**, 1582 (1967).
413. M. Gomez, S. Bowen, J. Krumhansl, *Phys. Rev.* **153**, 1009 (1967).
414. W. Wilson, R. Hatcher, G. Dienes, R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **161**, 888 (1967).
415. B. Keller, F. Kneubühl, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 88 (1968).
416. R. Quigley, T. Das, *Phys. Rev.* **164**, 1185 (1967); **177**, 1340 (1969).
417. M. Baur, W. Salzman, *Phys. Rev.* **151**, 710 (1966).
418. R. Pirč, B. Žekš, P. Gosar, *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 1219 (1966).
419. H. Friedmann, S. Kimel, *J. Chem. Phys.* **47**, 3589 (1967).
420. H. Zeller, W. Känzig, *Helv. phys. Acta* **40**, 845 (1967).
421. T. Shuey, H. Zeller, *Helv. phys. Acta* **40**, 873 (1967).
422. К. К. Ребане, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 37, 3 (1968).
423. К. Ребане, О. Сильд, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. н.* **15**, 299 (1966).
424. О. Сильд, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.* **17**, 203 (1968).
425. В. М. Агранович, *Теория экситонов*, «Наука», 1968.
426. M. Cohen, V. Heine, *Phys. Rev.* **122**, 1821 (1961).
427. И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, *Литовский физ. сб.* **3**, 143 (1963).
428. I. V. Abarenkov, V. Heine, *Phil. Mag.* **12**, 529 (1965).
429. I. V. Abarenkov, I. M. Antonova, *Phys. Stat. Sol.* **20**, 643 (1967).
430. У. Харрисон, *Псевдопотенциалы в теории металлов*, «Мир», 1968.
431. Ю. А. Логачев, И. В. Абаренков, *ФТТ* **9**, 10 (1967).
432. J. Patterson, *J. Chem. Phys.* **36**, 423 (1962).
433. Ю. А. Логачев, *Phys. Stat. Sol.* **19**, K35 (1967).
434. Ю. А. Логачев, *Phys. Stat. Sol.* **25**, 763 (1968).
435. Ю. А. Логачев, *Phys. Stat. Sol.* **26**, 765 (1968).
436. J. Hermanson, J. Phillips, *Phys. Rev.* **150**, 652 (1966).
437. J. Hermanson, *Phys. Rev.* **150**, 660 (1966).
438. R. Bartram, A. Stoneham, P. Gosh, *Phys. Rev.* **176**, 1014 (1968).
439. S. Das, A. Jette, R. Knox, *Phys. Rev.* **134**, A1079 (1964).
440. E. Gucker, *Helv. Phys. Acta* **41**, 493 (1968).
441. R. Wood, *Phys. Rev.* **151**, 629 (1966).
442. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 32, 69 (1967).
443. Т. А. Кудыкина, К. В. Толпыго, *ФТТ* **10**, 2049 (1968).
444. Т. А. Кудыкина, К. В. Толпыго, S. M. Zubkova, *Phys. Stat. Sol.* **28**, 807 (1968).
445. Ю. А. Фирсов, *ФТТ* **10**, 1950 (1968).

446. D. Eagles, *Phys. Rev.* **130**, 1381 (1963); **145**, 645 (1966).
447. М. В. Фок, Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, «Наука», 1964.
448. В. В. Антонов-Романовский, Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров, «Наука», 1966.
449. A. Clogston, *Phys. Rev.* **125**, 439 (1962).
450. J. Callaway, *J. Math. Phys.* **5**, 783 (1964).
451. Н. Н. Кристофель, Г. С. Завт, *Опт. и спектр.* **25**, 705 (1968).
452. Н. Н. Кристофель, Г. С. Завт, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **33**, 930 (1969).
453. N. Kristoffel, G. Zavi, *Nuovo Cim.* **61B**, 331 (1969).
454. Г. С. Завт, Н. Н. Кристофель, III симпозиум по спектроскопии кристаллов, Тезисы докладов, Ленинград (1970), стр. 50.
455. U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
456. Г. Брейт, Теория резонансных ядерных реакций, ИЛ, 1961.
457. Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki, E. Panamira, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 1337, 1349 (1967).
458. Y. Onadera, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 833 (1967).
459. J. Hermanson, *Phys. Rev.* **165**, 893 (1968).
460. Э. И. Рашба, *ЖЭТФ* **50**, 1064 (1966); **54**, 542 (1968).
461. R. Levine, *Intern. J. Quant. Chem. Is.* **727** (1967).
462. F. Williams, *Phys. Stat. Sol.* **25**, 493 (1968).
463. E. Kellermann, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **238**, 513 (1940); *Proc. Roy. Soc. A178*, 17 (1941).
464. M. Iona, *Phys. Rev.* **60**, 822 (1941).
465. A. Karo, *J. Chem. Phys.* **31**, 1489 (1959); **33**, 7 (1960).
466. A. Woods, W. Cochran, B. Brockhouse, *Phys. Rev.* **119**, 980 (1960).
467. A. Woods, B. Brockhouse, R. Cowley, W. Cochran, *Phys. Rev.* **131**, 1025 (1963).
468. G. Dolling, R. Cowley, C. Schittenhelm, J. Thorson, *Phys. Rev.* **147**, 577 (1966).
469. H. Smith, R. Nickolow, P. Vyayoragharan, G. Dolling, M. Wilkinson, *Bull. Am. Phys. Soc.* **12**, 557 (1967).
470. R. Schmunk, *Bull. Am. Phys. Soc.* **12**, 281 (1967).
471. G. Raunio, L. Almqvist, R. Stedman, *Phys. Rev.* **178**, 1496 (1969).
472. G. Raunio, L. Almqvist, *Phys. Stat. Sol.* **33**, 209 (1969).
473. W. Buyers, *Phys. Rev.* **153**, 923 (1967).
474. J. Hardy, *Phil. Mag.* **4**, 1278 (1959); **6**, 27 (1961); **7**, 315 (1962).
475. J. Hardy, A. Karo, *Phil. Mag.* **5**, 859 (1966).
476. A. Karo, J. Hardy, *Phys. Rev.* **129**, 2024 (1963).
477. B. Dick, A. Overhauser, *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
478. W. Cochran, *Proc. Roy. Soc. A253*, 260 (1959).
479. W. Cochran, *Phil. Mag.* **4**, 1082 (1959).
480. E. Havinga, *Phys. Rev.* **119**, 1193 (1960).
481. R. Cowley, *Proc. Roy. Soc. A268*, 109 (1962).
482. B. Dick, *J. Phys. Chem. Sol., Suppl.* **1**, 159 (1965).
483. A. Basu, S. Sengupta, *Phys. Stat. Sol.* **29**, 367 (1968).
484. К. Б. Толпыго, *ЖЭТФ* **20**, 497 (1950).
485. Т. И. Либерберг-Кучер, К. Б. Толпыго, *ЖЭТФ* **26**, 35 (1954); **31**, 1002 (1956).

486. В. С. Машкевич, К. Б. Толпыго, ЖЭТФ 32, 520 (1957).  
487. К. Б. Толпыго, ФТТ 2, 2655 (1961); 3, 943 (1961).  
488. К. Б. Толпыго, ФТТ 1, сб. 1, 211 (1959).  
489. З. А. Демиденко, Т. И. Кучер, К. Б. Толпыго, ФТТ 3, 2482 (1961); 4, 104 (1962).  
490. З. А. Демиденко, К. Б. Толпыго, ФТТ 3, 3435 (1961).  
491. К. Б. Толпыго, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 177 (1960).  
492. Т. И. Кучер, ФТТ 4, 992 (1962).  
493. Э. Н. Король, К. Б. Толпыго, ФТТ 5, 2193 (1963).  
494. А. Каго, J. Hardy, Phys. Rev. 141, 696 (1966).  
495. Г. Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, Физматгиз, 1963.  
496. J. Matthew, J. Phys. Chem. Sol. 26, 2067 (1965).  
497. С. McCombie, J. Matthew, J. Slater, J. Phys. Chem. Sol., Suppl. 1, 505 (1965).  
498. J. Krumhansl, J. Matthew, Phys. Rev. 166, 856 (1968).  
499. S. Jaswal, Phys. Rev. 140, A687 (1965).  
500. S. Jaswal, N. Streifler, Sol. Stat. Comm. 6, 351 (1968).  
501. P. Land, B. Goodman, J. Phys. Chem. Sol. 28, 113 (1967).  
502. N. Krishnamurthy, T. Haridsan, Phys. Lett. 21, 372 (1966).  
503. N. Krishnamurthy, T. Haridsan, Indian J. Pure Appl. Phys. 7, 89 (1969).  
504. И. М. Лифшиц, J. Phys. USSR 7, 215, 249 (1943); 8, 89 (1944).  
505. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 17, 1017, 1076 (1948).  
506. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 18, 293 (1948).  
507. И. М. Лифшиц, УФН 83, 617 (1964).  
508. I. Lifshic, Nuovo Cim. 3, Suppl. 10, 716 (1956).  
509. М. Г. Крейн, Матем. сб. 33, 597 (1953).  
510. E. Montroll, R. Potts, Phys. Rev. 100, 525 (1955).  
511. P. Mazur, E. Montroll, R. Potts, J. Wash. Acad. Sci. 46, 2 (1956).  
512. A. Maradudin, P. Mazur, E. Montroll, Rev. Mod. Phys. 30, 175 (1958).  
513. Н. Мотт, Электроны в неупорядоченных структурах, «Мир», 1969.  
514. Н. Н. Кристофель, ФТТ 4, 52 (1962).  
515. N. Kristoffel, G. Zavt, J. Phys. Chem. Sol., Suppl. 1, 549 (1965).  
516. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, П. А. Муртазин, ФТТ 11, 200 (1969).  
517. Г. Р. Аугст, А. П. Жернов, ФТТ 11, 784 (1969).  
518. R. Bjork, Phys. Rev. 105, 456 (1957).  
519. O. Litzman, Чехосл. физ. журн. 7, 410, 690 (1957).  
520. O. Litzman, J. Cely, Чехосл. физ. журн. 11, 320 (1961).  
521. O. Litzman, F. Klavna, Phys. Stat. Sol. 2, 42 (1962).  
522. E. Teramoto, S. Takeno, Progr. Theor. Phys. 24, 1349 (1960).  
523. J. Hori, T. Asahi, Progr. Theor. Phys. 17, 523 (1957).  
524. J. Hori, Progr. Theor. Phys. 18, 367 (1957).  
525. K. Dettman, W. Ludwig, Phys. Stat. Sol. 10, 689 (1965).  
526. B. Lengeler, W. Ludwig, Zs. Phys. 171, 273 (1963).  
527. J. Krumhansl, J. Appl. Phys. 33, 307 (1962)

528. A. Sievers, A. Maradudin, S. Jaswal, *Phys. Rev.* **138**, A272 (1965).
529. M. Wagner, *Phys. Rev.* **131**, 2520 (1963).
530. W. Vissher, *Phys. Rev.* **134**, A965 (1964).
531. Y. Mitani, S. Takeno, *Progr. Theor. Phys.* **33**, 779 (1965).
532. S. Takeno, *J. Phys. Chem. Sol., Suppl.* **1**, 497 (1965).
533. S. Takeno, *Progr. Theor. Phys., Suppl.* № 23, 94 (1963).
534. P. Land, B. Goodman, *J. Phys. Chem. Sol., Suppl.* **1**, 451 (1965).
535. M. Lax, *Phys. Rev.* **94**, 1931 (1954).
536. I. Nolt, R. Westwig, R. Alexander, A. Sievers, *Phys. Rev.* **157**, 730 (1967).
537. P. Mannheim, *Phys. Rev.* **165**, 1011 (1968).
538. G. Blasser, J. Peretti, G. Toth, *Phys. Rev.* **171**, 665 (1968).
539. R. MacDonald, *Phys. Rev.* **150**, 597 (1966).
540. К. Купс, Чехосл. физ. журн. **15**, 883 (1965).
541. М. А. Иванов, Л. Б. Квашнина, М. А. Кривоглаз, ФТТ **7**, 2047 (1965).
542. М. А. Иванов, ФТТ **8**, 3299 (1966).
543. W. Hayes, H. MacDonald, R. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 961 (1965).
544. L. Bellomonte, M. Pryce, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 967, 973 (1966).
545. D. Strauch, *Phys. Stat. Sol.* **30**, 495 (1968).
546. Г. С. Завт, ФТТ **5**, 1086 (1963).
547. Г. С. Завт, И. И. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 3 (1963).
548. Г. С. Завт, Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 218 (1963).
549. S. Jaswal, D. Montgomery, *Phys. Rev.* **135**, A1257 (1964).
550. R. Wallis, A. Maradudin, *Progr. Theor. Phys.* **24**, 1055 (1960).
551. G. Nardelli, N. Tettamanzi, *Phys. Rev.* **126**, 1283 (1962).
552. R. Fieschi, G. Nardelli, N. Terzi, *Phys. Rev.* **138**, A203 (1965).
553. A. Maradudin, J. Peretti, *Phys. Rev.* **161**, 852 (1967).
554. N. X. Xinh, A. Maradudin, R. Coldwell-Horsfall, *J. de Phys.* **26**, 717 (1965).
555. T. Martin, *Phys. Rev.* **170**, 779 (1968).
556. M. Ashkin, *J. de Phys.* **26**, 709 (1965).
557. S. Mitra, Y. Brada, *Phys. Lett.* **17**, 19 (1965).
558. S. Mitra, Y. Brada, *Phys. Rev.* **145**, 626 (1966).
559. J. Page, D. Strauch, *Phys. Stat. Sol.* **24**, 469 (1967).
560. K. Renk, *Z. Phys.* **201**, 445 (1967).
561. R. Shamu, W. Hartmann, E. Yasaitis, *Phys. Rev.* **170**, 822 (1968).
562. N. X. Xinh, *Phys. Rev.* **163**, 896 (1967).
563. M. Klein, T. Timusk, *Phys. Rev.* **141**, 664 (1955).
564. T. Gethins, T. Timusk, E. Woll, Jr., *Phys. Rev.* **157**, 744 (1967).
565. R. Zeyher, H. Bilz, *Phys. Stat. Sol.* **31**, 157 (1969).
566. J. Page, Jr., B. Dick, *Phys. Rev.* **163**, 910 (1967).
567. W. Hayes, G. Jones, R. Elliott, C. Sennett, *J. Phys. Chem. Sol. Suppl.* **1**, 475 (1965).

568. R. Elliott, *J. Phys. Chem. Sol. Suppl.* **1**, 459 (1965).  
 569. E. Напатира, Т. Инуи, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 690 (1963).  
 570. М. А. Иванов, М. А. Кривоглаз, Д. П. Мирлин, И. И. Решина, *ФТТ* **8**, 192 (1966).  
 571. И. П. Ипатова, А. А. Клочихин, *ЖЭТФ* **50**, 1603 (1966).  
 572. А. А. Клочихин, А. В. Субашнев, *ФТТ* **10**, 2932 (1968).  
 573. И. П. Ипатова, А. А. Марадудин, А. В. Субашнев, *ФТТ* **11**, 2271 (1969).  
 574. Г. С. Завт, Н. Н. Кристофель, В. В. Хижняков, *ФТТ* **7**, 2445 (1965).  
 575. J. Hardy, *Phil. Mag.* **13**, 1113 (1966).  
 576. Н. Кристофель, Г. С. Завт, Т. Тамм, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.* **16**, 437 (1967).  
 577. Г. С. Завт, *ФТТ* **7**, 2109 (1965).  
 578. Г. С. Завт, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 29, 107 (1964).  
 579. G. Benedek, G. Nardelli, *J. Chem. Phys.* **48**, 5242 (1968).  
 580. G. Benedek, A. Maradudin, *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 423 (1968).  
 581. Г. С. Завт, Н. Н. Кристофель, *ФТТ* **8**, 2273 (1966).  
 582. Г. С. Завт, *ФТТ* **5**, 1946 (1963).  
 583. Г. С. Завт, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 27, 69 (1964).  
 584. Г. С. Завт, Э. Э. Тюрксон, *ФТТ* **6**, 3201 (1964).  
 585. Г. С. Завт, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.* **29**, 371 (1965).  
 586. R. Brout, W. Vissher, *Phys. Rev. Lett* **9**, 54 (1962).  
 587. J. Krumhansl, *J. Phys. Chem. Sol., Suppl.* **1**, 523 (1965).  
 588. P. Dawber, R. Elliott, *Proc. Roy. Soc. A273*, 222 (1963).  
 589. W. Vissher, *Phys. Rev.* **123**, 28 (1963).  
 590. Ю. Каган, Я. А. Иосилевский, *ЖЭТФ* **42**, 259 (1962), **41**, 284 (1963); **44**, 1373 (1963).  
 591. Я. А. Иосилевский, Ю. Каган, *ЖЭТФ* **46**, 2165 (1964).  
 592. S. Takeno, *Progr. Theor. Phys.* **29**, 191 (1963); **33**, 363 (1965).  
 593. M. Klein, *Phys. Rev.* **131**, 1500 (1963).  
 594. L. Gunther, *Phys. Rev.* **138**, A1697 (1965).  
 595. А. М. Косевич, *Письма в ЖЭТФ* **1**, 42 (1965).  
 596. M. Wagner, *Phys. Rev.* **133**, 750 (1964).  
 597. M. Yussouff, J. Mahanty, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 1223 (1965); **87**, 689 (1966).  
 598. C. McCombie, J. Slater, *Proc. Phys. Soc.* **84**, 499 (1964).  
 599. D. Brice, *Phys. Rev.* **140**, A1211 (1965).  
 600. S. Vohra, B. Deo, *Phys. Rev.* **153**, 728 (1967).  
 601. М. А. Кривоглаз, И. П. Пинкевич, *ФТТ* **11**, 96 (1969).  
 602. K. Timmesfeld, *Phys. Stat. Sol.* **30**, 73 (1968).  
 603. G. Lehman, R. De Wames, *Phys. Rev.* **131**, 1008 (1963).  
 604. C. Walker, R. Pohl, *Phys. Rev.* **131**, 1433 (1963).  
 605. A. Sievers, S. Takeno, *Phys. Rev.* **140**, A1030 (1965).  
 606. B. Clayman, I. Nolt, A. Sievers, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 110 (1967).  
 607. B. Clayman, A. Sievers, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1453 (1968).  
 608. I. Nolt, J. Sievers, *Phys. Rev.* **174**, 1004 (1968).  
 609. F. Baumann, R. Pohl, *Phys. Rev.* **163**, 643 (1967).  
 610. L. Radosevich, C. Walker, *Phys. Rev.* **156**, 1030 (1967).  
 611. W. Bron, *Phys. Rev.* **149**, 730 (1965).

612. Б. И. Шкловский, ФТТ 10, 634 (1968).  
613. M. Klein, Phys. Rev. 141, 716 (1966).  
614. G. Benedek, G. Nardelli, Phys. Rev. 154, 872 (1967).  
615. G. Benedek, G. Nardelli, Phys. Rev. 155, 1004 (1967).  
616. J. Schwarz, C. Walker, Phys. Rev. 155, 959, 969 (1967).  
617. J. Harrison, P. Peressini, R. Pohl, Phys. Rev. 171, 1037 (1968).  
618. А. П. Пурга, Тр. ИФА АН ЭССР. № 27, 57 (1964); № 25, 109 (1964).  
619. A. Karo, C. McCombie, A. Murray, Phys. Rev. 119, 50 (1960).  
620. H. Rosenstock, C. Klick, Phys. Rev. 119, 1198 (1960).  
621. B. Gougar, A. Maradudin, J. Phys. Chem. Sol. 13, 88 (1960).  
622. W. Bron, Phys. Rev. 140, A2005 (1965).  
623. A. Lemos, J. Markham, J. Phys. Chem. Sol. 26, 1837 (1965).  
624. J. Ritter, J. Markham, Phys. Lett. A24, 524 (1967).  
625. Б. З. Малкин, ЖЭТФ 48, 1637 (1965).  
626. Б. З. Малкин, ФТТ 5, 3088 (1963).  
627. E. Mulazzi, N. Terzi, J. de Phys. 28, Suppl. № 8—9, 49 (1967).  
628. E. Mulazzi, G. Nardelli, N. Terzi, Phys. Rev. 172, 847 (1968).  
629. M. Wagner, W. Bron, Phys. Rev. 139, A223 (1965).  
630. П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 26, 435 (1962).  
631. P. Görlich, H. Karras, G. Kötz, R. Lehmann, Phys. Stat. Sol. 5, 437 (1964); 6, 277 (1964).  
632. К. К. Ребане, Тр. ИФА АН ЭССР, № 15, 209 (1961).  
633. J. Markham, D. Mergerian, Nature 191, 568 (1961).  
634. B. Fritz, E. Manke, Sol. Stat. Comm. 3, 61 (1965).  
635. А. Я. Гойхман, Ю. М. Попов, Опт. и спектр. 24, 932 (1968).  
636. A. Maradudin, P. Flinn, Phys. Rev. 126, 2059 (1962).  
637. A. Maradudin, Rev. Mod. Phys. 36, 417 (1964).  
638. I. Waller, Ark. Fys. 24, 495 (1963).  
639. C. Dinvoer, Phys. Rev. 131, 535 (1963).  
640. С. В. Малеев, ЖЭТФ 39, 891 (1961).  
641. В. В. Хижняков, Тр. ИФА АН ЭССР, № 19, 143 (1962); № 20, 67 (1963).  
642. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ 46, 637 (1964); 48, 310 (1965).  
643. И. П. Дзюб, А. Ф. Лубченко, ДАН СССР 145, 73 (1962); 147, 584 (1962); ФТТ 3, 2275 (1961).  
644. R. Englman, Phil. Mag. 5, 691 (1960).  
645. Е. Д. Трифонов, ДАН СССР 147, 826 (1962).  
646. Е. Д. Трифонов, ФТТ 6, 462 (1964).  
647. К. К. Ребане, В. В. Хижняков, Опт. и спектр. 14, 362, 491 (1963).  
648. К. К. Ребане, Опт. и спектр. 16, 594 (1964).  
649. К. К. Ребане, В. В. Хижняков, Тр. ИФА АН ЭССР, № 20, 153 (1963).  
650. Ю. Е. Перлин, Ю. Б. Розенфельд, Уч. зап. Кишиневск. ун-та 75, 1 (1964).

651. Д. Т. Свиридов, *Опт. и спектр.* **13**, 532 (1962).
652. R. Silsbee, *Phys. Rev.* **128**, 1726 (1962).
653. R. Silsbee, D. Fitcher, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 432 (1964).
654. D. McCumber, *Phys. Rev.* **133**, A163 (1964); **135**, A1676 (1964).
655. D. McCumber, *J. Math. Phys.* **5**, 221 (1964).
656. M. Wagner, *J. Chem. Phys.* **41**, 1939 (1964).
657. М. А. Кривоглаз, *ФТТ* **7**, 1707 (1964).
658. М. А. Кривоглаз, Г. Ф. Левенсон, *ФТТ* **9**, 2693 (1967).
659. К. В. Корсак, М. А. Кривоглаз, *ФТТ* **10**, 2489 (1968).
660. И. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 26, 13 (1964).
661. I. P. Ipatova, A. A. Klochichin, A. V. Subashiev, *Phys. Stat. Sol.* **23**, 467 (1967).
662. S. Takeno, *Progr. Theor. Phys.* **29**, 565 (1963); **30**, 731 (1963).
663. J. Callaway, *Phys. Rev.* **132**, 2003 (1963).
664. D. Greene, D. Sell, W. Yen, A. Schawlow, R. White, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 656 (1965).
665. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, «Наука», 1972.
666. В. Лоу, *Парамагнитный резонанс в твердых телах*, ИЛ, 1962.
667. Дж. Пейк, *Парамагнитный резонанс*, «Мир», 1965.
668. М. А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, «Наука», 1967.
669. Б. И. Степанов, П. А. Апанасевич, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **22**, 1380 (1958).
670. П. А. Апанасевич, *Тр. ИФМ АН БССР*, вып. 3, 72, 187 (1958).
671. И. Ю. Техвер, В. В. Хижняков, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. н.* **15**, 9 (1966).
672. V. Hishnyakov, I. Tehver, *Phys. Stat. Sol.* **21**, 755 (1967).
673. К. К. Ребане, И. Ю. Техвер, В. В. Хижняков, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. н.* **16**, 207 (1967).
674. К. Пойкер, Е. Д. Трифионов, *ФТТ* **10**, 1705 (1968).
675. С. В. Тябликов, *ЖЭТФ* **21**, 377 (1961).
676. Y. Toyozawa, T. Inui, Y. Uemiga, *Progr. Theor. Phys.* **9**, 563 (1953); **10**, 57 (1953).
677. М. И. Петрашень, Н. И. Кристофель, И. В. Абаренков, *Вестн. ЛГУ*, № 10, 5 (1963).
678. A. Schönhofer, *Z. Phys.* **163**, 277 (1961).
679. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 29, 37 (1964).
680. J. Reitz, *Sol. Stat. Phys.* **1**, 1 (1955).
681. М. И. Петрашень, Е. Д. Трифионов, *Применение теории групп в квантовой механике*, «Наука», 1967.
682. M. Saffren, *Phys. Rev.* **165**, 870 (1968).
683. Н. В. Старостин, *ЖЭТФ* **49**, 1228 (1965).
584. L. Jansen, *Phys. Rev.* **135**, A1292 (1964).
585. E. Lombardi, L. Jansen, *Phys. Rev.* **136**, A1011 (1964); **140**, A275 (1965).
686. H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 1 (1939).
687. H. Eissa, U. Örik, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 556 (1967).
688. U. Örik, *Proc. Phys. Soc.* **92**, 566, 572 (1967).
689. A. Dalgarno, A. Kingston, *Proc. Phys. Soc.* **73**, 455 (1959).
690. М. И. Петрашень, И. В. Абаренков, *Вестн. ЛГУ*, № 5, 141 (1954).

691. G. Schoknecht, Z. Naturforsch. 12A, 983 (1957).  
692. H. Witte, E. Wölfel, Z. Phys. Chem. 3, 296 (1955).  
693. V. Hovi, K. Mansikka, Y. Paulamo, Ann. Acad. Sci. Fenn. AVI, № 19 (1959).  
694. V. Hovi, Ann. Acad. Sci. Fenn. AVI, № 17 (1959).  
695. F. Fumi, M. Tosi, J. Phys. Chem. Sol. 25, 31, 45 (1964).  
696. В. В. Брыксин, Ю. А. Фирсов, ФТТ 10, 1365 (1968).  
697. P. Huntington, Sol. Stat. Phys. 7, 214 (1958).  
698. Д. Н. Зубарев, УФН 71, 71 (1960).  
699. A. Maradudin, R. Wallis, Phys. Rev. 123, 777 (1961).  
700. P. Dawber, R. Elliott, Proc. Phys. Soc. 81, 453 (1963).  
701. B. Fritz, J. Phys. Chem. Sol. 23, 375 (1962).  
702. Д. Н. Мирлин, И. И. Решина, ФТТ 8, 152 (1966).  
703. Д. Н. Мирлин, И. И. Решина, ФТТ 6, 3078 (1964).  
704. B. Fritz, J. Phys. Chem. Sol. Suppl. 1, 485 (1965).  
705. B. Fritz, U. Gross, D. Bäuerle, Phys. Stat. Sol. 11, 231 (1965).  
706. A. Maradudin, Ann. Phys. 30, 371 (1964).  
707. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ 40, 587 (1961).  
708. B. Fritz, J. Gerlach, U. Gross, Sol. Stat. Comm. 5, XXVII (1967).  
709. R. Weber, P. Nette, Phys. Lett. 20, 493 (1966).  
710. A. Sievers, Phys. Rev. Lett. 13, 310 (1964).  
711. A. Sievers, Low Temperature Physics LT9, РТВ, Plenum Press. N. Y., 1965.  
712. J. Birman, Phys. Rev. 131, 1489 (1963).  
713. Н. Н. Кристофель, ФТТ 7, 2517 (1965).  
714. К. Пойкер, Е. Д. Трифонов, ФТТ 8, 2039 (1966).  
715. E. Burstein, F. Johnson, R. Loudon, Phys. Rev. 139, A1239 (1965).  
716. R. Loudon, Proc. Phys. Soc. 84, 379 (1964).  
717. Е. Ф. Гросс, П. П. Павинский, А. И. Стеханов, УФН 43, 536 (1951).  
718. А. И. Стеханов, Сб. «Физика щелочно-галогидных кристаллов», Рига, 1962, стр. 83.  
719. Т. И. Максимова, А. И. Стеханов, Э. В. Числер, ФТТ 7, 1881 (1965).  
720. Н. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР, № 18, 149 (1962).  
721. П. П. Павинский, Вестн. ЛГУ, № 22, 51 (1957).  
722. Л. Э. Гуревич, И. П. Ипатова, А. А. Ключихин, ФТТ 8, 3270 (1965).  
723. D. Kleinman, Phys. Rev. 134, A423 (1964).  
724. К. К. Ребане, И. Ю. Техвер, Тр. ИФА АН ЭССР, № 29, 54 (1964).  
725. Р. А. Прэзм, К. К. Ребане, В. В. Хижняков, Тр. ИФА АН ЭССР, № 20, 157 (1963).  
726. А. Ф. Лубченко, Б. М. Павлик, ФТТ 5, 5714 (1963).  
727. И. Ю. Техвер, Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 31 (1967).  
728. Е. Д. Трифонов, К. Пойкер, ФТТ 5, 1714 (1963).  
729. E. D. Trifonov, K. Reucker, J. de Phys. 26, 738 (1965).  
730. А. И. Стеханов, М. Б. Элиашберг, ФТТ 5, 2985 (1963); 6, 3397 (1964).

731. А. И. Стеханов, Т. Н. Максимова, ФТТ 8, 924 (1966).  
 732. J. Worlock, S. Porto, Phys. Rev. Lett. 15, 291 (1965).  
 733. D. Feldman, M. Ashkin, J. Parker, Phys. Rev. Lett. 17, 1209 (1966).  
 734. И. Техвер, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. н. 15, 603 (1966).  
 735. R. Elliott, A. Maradudin, Proc. Intern. Conf. Inelastic Neutron Scattering, Bombay, 1964, p. 231.  
 736. E. Svensson, B. Brockhouse, J. Rowe, Sol. Stat. Comm. 3, 245 (1965).  
 737. B. Mozer, K. Otnes, V. Myers, Phys. Rev. Lett. 8, 278 (1962).  
 738. R. Rubin, J. Peretti, G. Verdun, W. Kley, Phys. Lett. 14, 100 (1965).  
 739. В. А. Брюханов, Н. И. Делягин, Ю. Каган, ЖЭТФ 45, 1372 (1963).  
 740. W. Steyert, P. Craig, Phys. Rev. Lett. 2, 165 (1962).  
 741. P. Klemens, Sol. Stat. Phys. 7, 1 (1958).  
 742. J. Callaway, Phys. Rev. 113, 1046 (1959).  
 743. S. Takano, Progr. Theor. Phys. 30, 144 (1963).  
 744. J. Callaway, Nuovo Cim. 29, 883 (1963).  
 745. Г. С. Завт, Тр. ИФА АН ЭССР 29, 95 (1964).  
 746. R. Pohl, Localized Excitations in Solids, Plenum Press, N. Y., 1968, p. 431.  
 747. F. Baumann, J. Harrison, W. Seward, R. Pohl, Phys. Rev. 159, 691 (1967).  
 748. Ю. Каган, А. П. Жернов, ЖЭТФ 50, 1107 (1966).  
 749. P. Klemens, Phys. Rev. 125, 1795 (1962).  
 750. Б. И. Кочелаев, ДАН СССР 131, 1053 (1960).  
 751. А. Б. Ройцин, ФТТ 3, 2879 (1961); 7, 3169 (1965).  
 752. J. Rowell, W. MacMillan, P. Anderson, Phys. Rev. Lett. 14, 633 (1965).  
 753. G. Lombardo, R. Pohl, Phys. Rev. Lett. 15, 291 (1965).  
 754. N. Byer, H. Sack, Phys. Rev. Lett. 17, 72 (1966).  
 755. E. Krätzig, T. Timusk, W. Martienssen, Phys. Stat. Sol. 10, 709 (1965).  
 756. W. Dreybrodt, K. Fussgänger, Phys. Stat. Sol. 18, 133 (1966).  
 757. Н. Кристофель, В. Саломатов, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. 17, 324 (1968).  
 758. Н. Н. Кристофель, В. Н. Саломатов, ФТТ 10, 2227, 2255 (1968).  
 759. П. Саари, К. Ребане, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. 18, 255 (1969).  
 760. H. Ott, Ann. Phys. 23, 169 (1935).  
 761. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, Гостехиздат, 1951.  
 762. О. И. Сильд, Опт. и спектр. 15, 478 (1963).  
 763. О. И. Сильд, Тр. ИФА АН ЭССР, № 29, 66 (1964).  
 764. M. Vogt, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, № 6, 1951.  
 765. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 24, 397 (1953).  
 766. Н. Н. Кристофель, Тр. ИФА АН ЭССР, № 21, 12 (1962).  
 767. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ 25, 191 (1953).

768. К. К. Ребане, Тр. ИФА АН ЭССР, № 7, 62 (1958).  
769. А. М. Ратнер, ФТТ 1, 1707 (1959); 3, 704 (1961).  
770. G. Rickayzen, Proc. Roy. Soc. A241, 480 (1957).  
771. H. Vasileff, Phys. Rev. 86, 603 (1954); 97, 891 (1955).  
772. Б. С. Цукерблат, Ю. Е. Перлин, ФТТ 7, 3278 (1963).  
773. В. И. Ошеров, ЖЭТФ 55, 539 (1968); ФТТ 1, 30 (1968).  
774. V. I. Oshegov, Phys. Stat. Sol. 31, 31 (1969).  
775. Б. З. Малкин, ЖЭТФ 42, 1410 (1962).  
776. Б. З. Малкин, ФТТ 5, 1062 (1963).  
777. Е. Д. Трифионов, В. Л. Шехтман, ФТТ 11, 2984 (1969).  
778. D. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).  
779. J. Dow, Phys. Rev. 174, 962 (1968).  
780. А. А. Березни, ФТТ 11, 1587 (1969).  
781. N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. 2, 84 (1959).  
782. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, ЖЭТФ, письма 3, 494 (1966); Опт. и спектр. 20, 526 (1966).  
783. К. Патцер, Опт. и спектр. 27, 954 (1969).  
784. F. Varsanyi, G. Dieke, Phys. Rev. Lett. 7, 442 (1961).  
785. В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов, ЖЭТФ, письма 4, 471 (1968).  
786. A. V. Tulub, K. Patzer, Phys. Stat. Sol. 26, 693 (1968).  
787. D. Dexter, Phys. Rev. 126, 1962 (1962).  
788. Ч. Б. Лушик, Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 19 (1966).  
789. Ч. Б. Лушик, Х. Ф. Кязмбре, Н. Е. Лушик, Э. С. Тийслер, И. В. Язк, Тр. ИФА АН ЭССР, № 35, 5 (1969).  
790. C. Delbecq, A. Ghosh, P. Yuster, Phys. Rev. 151, 599 (1966).  
791. H. Fan, Rep. Progr. Phys. 19, 107 (1956).  
792. Ю. Е. Перлин, М. Е. Палистрант, Опт. и спектр. 9, 608 (1960).  
793. Ю. Е. Перлин, ФТТ 2, 242 (1960).  
794. А. Г. Чебан, Ю. Е. Перлин, Опт. и спектр. 12, 517 (1962).  
795. Э. П. Сияновский, Связанные состояния электронов в полупроводниках и металлах, АН МолдССР, Кишинев, 1966, стр. 80.  
796. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.  
797. R. Buckingham, Proc. Roy. Soc. A160, 113 (1937).  
798. В. В. Мицкевич, ФТТ 6, 714 (1964).  
799. A. Ruffa, Phys. Rev. 130, 1412 (1963).  
800. J. Mayer, J. Chem. Phys. 1, 270, 327 (1963).  
801. J. Tessman, A. Kahn, W. Schokley, Phys. Rev. 92, 890 (1953).  
802. Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.  
803. D. Vimberg, W. Dultz, K. Fussgaenger, Phys. Lett. 25A, 766 (1968).  
804. A. Smekal, Zs. Phys. 35, 643 (1934).  
805. Н. И. Иванова, Л. И. Тарасова, А. П. Жуковский, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 341 (1961).  
806. А. Воһуп, J. Трпка, Чехосл. физ. журн. В15, 530 (1965).  
807. М. Ф. Триклер, И. К. Плявинь, А. К. Эверте, Опт. и спектр. 19, 378 (1965).  
808. M. Huggins, J. Chem. Phys. 5, 143 (1937).  
809. А. А. Хаав, Автореф. канд. дисс., Тарту, 1966.

810. P. Johnson, F. Williams, *Phys. Rev.* **95**, 69 (1954).
811. Я. Я. Кирс, А. И. Лайсаар, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 10, 51 (1959).
812. R. Erpfer, H. Drickamer, *J. Phys. Chem. Sol.* **6**, 180 (1958).
813. A. Niilisk, A. Laisaar, *Phys. Stat. Sol.* **33**, 851 (1969).
814. J. Ewles, *Proc. Roy. Soc. A167*, 34 (1938).
815. Ч. Б. Лушник, Н. Е. Лушник, И. А. Мууга, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 23, 22 (1963).
816. А. А. Каплянский, П. П. Феофилов, *Опт. и спектр.* **16**, 264 (1964).
817. W. Bron, W. Heller, *Phys. Rev.* **136**, A1433 (1964).
818. T. Timusk, W. Staude, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 373 (1964).
819. J. Rolfe, *J. Chem. Phys.* **40**, 1664 (1964).
820. К. Ребане, Л. Ребане, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. п.* **14**, 309 (1965).
821. Л. Ребане, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 37, 14 (1968).
822. R. Kirk, J. Shulman, H. Rosenstock, *Sol. Stat. Comm.* **3**, 235 (1965).
823. D. Fitchen, R. Silsbee, T. Fulton, E. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 276 (1963).
824. C. Pierce, *Phys. Rev.* **135**, A82 (1964).
825. I. Jacobs, *Phys. Rev.* **93**, 993 (1954).
826. Я. Я. Кирс, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 4, 108 (1956).
827. Я. Я. Кирс, А. И. Лайсаар, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 12, 42 (1960).
828. R. Erpfer, H. Drickamer, *J. Phys. Chem. Sol.* **15**, 112 (1960).
829. P. Alers, P. Shannon, *J. Chem. Phys.* **41**, 1675 (1964).
830. P. Alers, R. Dolecek, *J. Chem. Phys.* **38**, 1046 (1963).
831. L. Reiffel, *Phys. Rev.* **114**, 1493 (1959).
832. Н. Н. Кристофель, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 10, 44 (1959).
833. Я. Я. Кирс, А. И. Лайсаар, *Материалы VII совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 59.*
834. А. Я. Паэ, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 6, 169 (1957); № 8, 47 (1958).
835. W. Dreubrodft, D. Silber, *Phys. Stat. Sol.* **20**, 337 (1967).
836. Ч. Б. Лушник, Э. С. Тийслер, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 10, 135 (1959); № 12, 125 (1960).
837. И. В. Яэк, М. Ф. Окк, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 23, 155 (1963).
838. Ch. Lushchik, I. Yaek, *Acta Phys. Polonica* **26**, 703 (1964).
839. Г. Г. Лийдья, И. В. Яэк, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 14, 236 (1961).
840. Ф. Д. Клемент, Л. А. Тейсс, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 14, 76 (1961).
841. Ф. Д. Клемент, Л. А. Лембра, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **30**, 692 (1966).
842. W. Kleeman, F. Fischer, *Zs. Phys.* **197**, 75 (1966).
843. Н. Н. Кристофель, *Изв. АН ЭССР, физ.-матем.* **17**, 199 (1968).
844. С. Г. Зазубович, Х. А. Соовик, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 26, 38 (1964).
845. F. Lüty, *Zs. Phys.* **165**, 17 (1961).
846. Е. Д. Девяткова, М. И. Корнфельд, И. А. Смирнов, *ЖЭТФ* **42**, 307 (1962).
847. М. И. Корнфельд, В. В. Леманов, *ЖЭТФ* **41**, 1454 (1961); **43**, 2021 (1962).

848. B. von Guerard, H. Peisl, W. Waidelich, *Z. Phys.* **220**, 473 (1969).
849. W. Bron, W. Heller, *Phys. Rev.* **136**, A1433 (1964).
850. W. Bron, M. Wagner, *Phys. Rev.* **139**, A233 (1965).
851. M. Sturge, *Sol. Stat. Phys.* **20**, 91 (1967).
852. H. Longuet-Higgins, U. Öpik, M. Pryce, R. Sack, *Proc. Roy. Soc. A* **244**, 1 (1958).
853. F. Ham, *Phys. Rev.* **138**, A1727 (1965).
854. О. Б. Ройцниг, *Укр. физ. журн.* **8**, 1085 (1963).
855. J. Friedel, M. Lannov, G. Lehman, *Phys. Rev.* **164**, 1050 (1967).
856. Г. Л. Бир, *ЖЭТФ* **51**, 556 (1966).
857. R. Renner, *Z. Phys.* **92**, 172 (1934).
858. P. Yuster, C. Delbecq, *J. Chem. Phys.* **21**, 892 (1953).
859. C. Klick, W. Compton, *J. Phys. Chem. Sol.* **7**, 170 (1958).
860. П. П. Феофилов, *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов*, Физматгиз, 1959.
861. M. Tomura, H. Nishimura, *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 1536 (1965).
862. A. Fukuda, S. Makishima, T. Mabuchi, R. Onaka, *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 1763 (1967).
863. С. Г. Зазубович, *Тр. ИФА АН ЭССР*, № 23, 38 (1963).
864. С. Г. Зазубович, Н. Е. Лущик, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **31**, 798 (1969).
865. A. Fukuda, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 1006 (1969).
866. И. Б. Берсукер, *ЖЭТФ* **43**, 1315 (1962).
867. I. B. Bersuker, B. G. Vekhter, *Phys. Stat. Sol.* **6**, 63 (1966).
868. P. Wysling, K. Müller, *Phys. Rev.* **173**, 327 (1968).
869. H. Fetterman, D. Fitchen, *Sol. Stat. Comm.* **6**, 501 (1968).
870. M. Sturge, *Phys. Rev.* **140**, A880 (1965).
871. И. Б. Берсукер, *ЖЭТФ* **44**, 1577 (1963); *ФТТ* **6**, 436 (1964).
872. И. Б. Берсукер, *ЖЭТФ* **44**, 1239 (1963).
873. И. Б. Берсукер, С. С. Будников, Б. Г. Вехтер, Б. И. Чилик, *ФТТ* **6**, 2583 (1964).
874. М. Подгорецкий, О. Хрусталева, *УФН* **81**, 217 (1963).
875. А. П. Пурга, *Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем.-техн. н.* **15**, 334 (1966).
876. А. А. Каплянский, *Опт. и спектр.* **7**, 678, 684 (1959); **10**, 165 (1962).
877. А. А. Каплянский, *Опт. и спектр.* **16**, 602, 1031 (1964).
878. G. Vrehen, J. Volger, D. Bramanti, *Phys. Lett.* **16**, 246 (1965).
879. W. Hayes, H. MacDonald, *Proc. Roy. Soc.* **297**, 503 (1967).
880. A. A. Maradudin, S. Ganesan, E. Burstein, *Phys. Rev.* **163**, 882 (1967).
881. А. В. Субашнев, *ФТТ* **11**, 3417 (1969).
882. N. Karlov, J. Margerie, Y. d'Aubigne, *J. Phys.* **24**, 717 (1963).
883. F. Lüty, J. Mort, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 45 (1964).
884. A. Yoshikawa, T. Mabuchi, *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 1405 (1968).
885. R. Euwema, R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **133**, A1724 (1964).

886. G. Spinolo, W. Fowler, Phys. Rev. 138, A661 (1965).  
887. А. Г. Чебан, ФТТ 7, 1303 (1965).  
888. А. Г. Чебан, Я. А. Рознерица, П. К. Катана, Б. В. Перепелица, Уч. зап. Кишиневск. ун-та 80, 63 (1965).  
889. V. Grasso, G. Saiffa, Phys. Rev. Lett. 22, 522 (1969).  
890. Н. Е. Лущик, Тр. ИФА АН ЭССР, № 10, 68 (1959).  
891. A. Fukuda, K. Inohara, R. Onaka, J. Phys. Soc. Japan 19, 1274 (1965).  
892. A. Fukuda, J. Phys. Soc. Japan 27, 96 (1969).  
893. D. Patterson, Phys. Rev. 119, 962 (1960).  
894. W. Wagner, Zs. Phys. 181, 143 (1964).  
895. M. F. Trinkler, I. K. Plyavin, Phys. Stat. Sol. 11, 277 (1965).  
896. R. Illingworth, Phys. Rev. 136, A508 (1964).  
897. J. Donahue, K. Teegarden, J. Phys. Chem. Sol. 29, 2141 (1968).  
898. М. Ф. Тринклер, Опт. и спектр. 18, 884 (1965).  
899. А. И. Нийлиск, И. К. Плявинь, Сб. «Радиационная физика» V, Рига, 1967, стр. 147.  
900. U. Giorgianni, V. Grasso, P. Perillo, Phys. Rev. Lett. 23, 680 (1969).  
901. M. Fontana, J. Davis, Phys. Rev. Lett. 23, 974 (1969).  
902. Р. Кнох, J. Phys. Soc. Japan 18, Suppl. 2, 268 (1963).  
903. J. Conway, D. Greenwood, J. Krumhansl, W. Martienssen, J. Phys. Chem. Sol. 24, 239 (1963).  
904. W. Dultz, Phys. Stat. Sol. 34, 95 (1969).  
905. W. Fowler, Phys. Stat. Sol. 33, 763 (1969).  
906. Т. Л. Гутман, Молекулярная спектроскопия, ЛГУ, 1960, стр. 165.  
907. D. Gregg, H. Drickamer, J. Appl. Phys. 31, 494 (1960).  
908. Н. Камитсуга, Т. Ямагучи, J. Phys. Soc. Japan 25, 1138 (1968).  
909. А. А. Киселев, Опт. и спектр. 23, 362 (1967).  
910. N. Kristoffel, P. Konsin, Phys. Stat. Sol. 28, 731 (1968).  
911. М. А. Иванов, ФТТ 9, 2206 (1967).  
912. S. Rodriguez, T. Schultz, Phys. Rev. 178, 1252 (1969).  
913. Ш. М. Коган, Р. А. Сурис, ЖЭТФ 50, 1279 (1966).  
914. K. Maier, X-th European Congress of Molecular Spectroscopy, Abstracts, Universite de Liege, 1969.  
915. W. Gebhardt, E. Mohler, Phys. Stat. Sol. 14, 149 (1966); 15, 255 (1966).  
916. K. Fussgänger, Phys. Stat. Sol. 34, 157 (1969).  
917. W. Dultz, Dissertation, Frankfurt am Main, 1970.  
918. Н. Е. Лущик, Т. А. Кукетаев, Опт. и спектр. 25, 889 (1968).  
919. С. В. Вонсовский, С. В. Грум-Гржимайло, С. В. Черенанов, А. Н. Мень, Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, А. Е. Пикифоров, Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой, «Наука», 1969.  
920. К. Ребапе, Вторичное свечение примесного центра, АН ЭССР, Тарту, 1970.

Д4

34008