

Усаров А.С., Базарбай уулу К.

**ЖЕГИЧ ГАЛОИДДИК КРИСТАЛЛДАРДАГЫ СЫМАП СЫМАЛ
БОРБОРЛОРДУН МОДЕЛИ**

Усаров А.С., Базарбай уулу К.

**МОДЕЛЬ РТУТЕПОДОБНЫХ ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ
КРИСТАЛЛАХ**

A.S. Usarov, Bazarbai uulu K.

MODEL OF MERCURY-LIKE CENTRES IN ALKALI HALIDES

УДК: 535.37:548.736

Теориянын алдыңкы божомолдорунан алганда сымап сымал борборлордун оптикалык электрондорунун негизги өз ара аракеттери толук симметриялык эмес термелүүсүнүн айланасында бир фотондуу деп жакындаштырылганда сымап сымал борборлордун триплеттик дүүлүккөн абалынын параметрлерин эсептөө үчүн билдируу алынган нурдануусун өтүү убактысы температурадан көз карандылыгы боюнча, $\tau(T)$. Бул параметрлер $\tau(T)$ негизинде биздин өлчөөлөр жана келтирилген башка авторлордун жумуштарында тетрагоналдык жана тригоналдык минимумдардын триплеттик дүүлүккөн абалын адиабаталык потенциалын энергетикалык бетин параметрлери бардык сымап сымал борборлор үчүн KCl, KBr жана KI кристаллдарында азыркы убакытта эсептелген.

Негизги сөздөр: сымап-сымал, триплет, тетрагоналдуу, тригоналдуу, потенциал, адиабат, нурдануу, электрон, симметриялык эмес.

Цель статьи – исходя из предпосылок теории, предполагающей в качестве основного взаимодействия оптических электронов ртутеподобного центра с неполносимметричными колебаниями окружения в однофотонном приближении получены выражения для расчета параметров триплетного возбужденного состояния ртутеподобных центров в ЦГК по температурным зависимостям времени затухания $\tau(T)$ излучения. На основании $\tau(T)$, измеренных нами и приведенных в работах других авторов, рассчитаны параметры тетрагональных и тригональных минимумов энергетической поверхности адиабатического потенциала триплетного возбужденного состояния всех исследованных к настоящему времени ртутеподобных центров в кристаллах KCl, KBr и KI.

Ключевые слова: ртутеподобные, триплет, тетрагональный, тригональный, потенциал, адиабат, излучения, электрон, неполносимметричный.

In terms of a model which suggests a strong interaction of the optical electrons of a mercury-like centre with nontotally symmetric vibrations of the crystal lattice, the expressions for the calculation of the parameters of the triplet excited state of mercury-like centers in alkali halides from the temperature dependence of the emission decay time $\tau(T)$ are derived by

using a one-photon approximation. By basing on the $\tau(T)$ measured by us published by other authors the parameters of the tetragonal and trigonal minima of the adiabatic potential of the triplet excited state are calculated for all the mercury-like centres in KCl, KBr and KI crystals investigated up to now.

Key words: mercury, triplet, tetragonal and trigonal, potential, adiabatic, emission, electrons, expressions.

Свойства модели

Ртутеподобные центры (РЦ) в ЦГК, характеризуются сильным электрон-фононным взаимодействием при достаточно сильном спин орбитальном взаимодействии. Электрон-фононные взаимодействия приводит к значительному неполносимметричному искажению центра в определенном кристаллографическом направлении в процессе колебательной релаксации возбужденного состояния (эффект Яна-Теллера, ЭЯТ). Энергия взаимодействия s_p – электронов с таким искажением (Δ -) у большинства центров много больше энергии спин орбитального взаимодействия (ξ), вследствие чего влияние последнего подавляется, и в релаксированном состоянии его можно рассматривать как возмущение. Вместе с тем, при поглощении актуальны гораздо меньшие искажения, определяемые амплитудой колебаний. Энергия взаимодействия оптических электронов с такими искажениями, как правило, меньше энергии СОВ (спин-орбитальное взаимодействие). В результате этого структура поглощения РЦ в ЦГК (А-,В-,С-полосы) хорошо коррелирует с P_1^3 -, P_2^3 -, P_1^1 – уровнями свободного s^2 -иона, а излучение определяется совершенно иной структурой минимумов энергетической поверхности адиабатического потенциала (ЭПАП) возбужденного состояния (рис. 1).

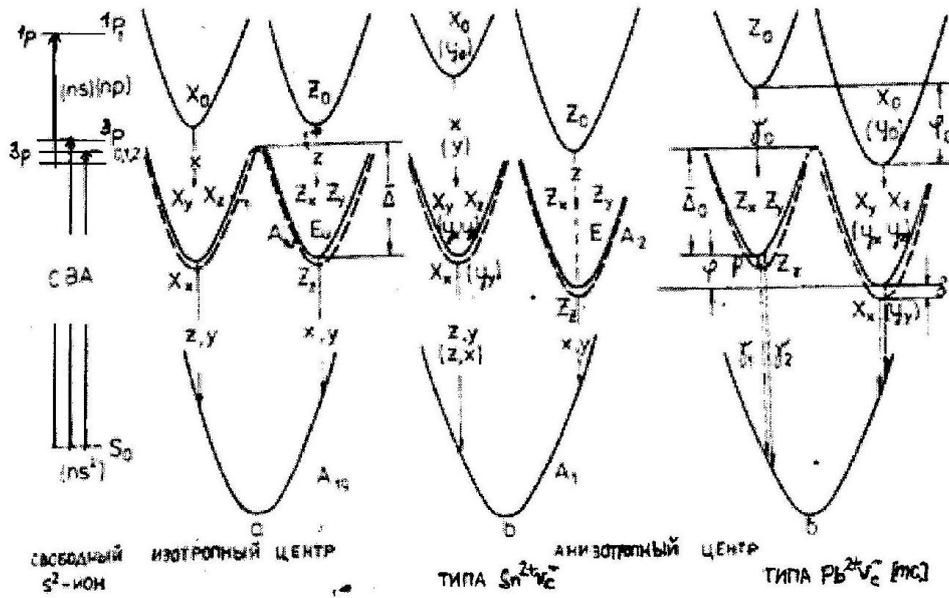


Рис. 1. Потенциальные кривые основного и возбужденных триплетного и синглетного состояний ртутеподобных центров разных типов в ЦГК. Указаны направления излучательных переходов из разных тетрагональных минимумов ЭПАП возбужденных состояний, отмечены вероятности этих переходов, а также энергетические барьеры и энергетические расстояния между разными минимумами.

Таким образом, система электронных уровней возбужденного sp -состояния рассматриваемых центров в процессе колебательной релаксации существенно перестраивается. Энергия электронных уровней, проявляющихся в поглощении, существенно определяются проекцией орбитального момента на полный момент. В отличие от этого энергия проявляющихся в люминесценции уровней не зависит от указанной проекции (из-за подавления орбитального движения сильным статическим эффектом Яна-Теллера). Этот вывод был сделан Хижняковым в [1]; им была также развита последовательная теория, описывающая кинетические и поляризационные свойства люминесценции РЦ в ЦГК [1, 2].

В этой теории процессы поглощения РЦ рассматриваются в приближении слабого кристаллического поля, в котором три компонента триплетного возбужденного состояния выражаются как следующие линейные комбинации:

$$\begin{aligned} \Psi_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|Z_y \rangle - |Y_z \rangle), \\ \Psi_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|X_z \rangle - |X_x \rangle), \\ \Psi_z &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|Y_x \rangle - |X_y \rangle). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь Ψ_x, Ψ_y, Ψ_z – двухэлектронные волновые функции оптических электронов примеси, построенные на одноэлектронных орбиталях и спиновых функциях (обозначение X_y означает, что орбитальная функция направлена по x , а спиновая – по y).

У изотропных центров эти состояния энергетически эквивалентны. У анизотропных центров их энергетическая эквивалентность нарушается из-за наличия дефекта рядом с s^2 – ионом. Центры у которых дефект расположен по оси z , обозначен как [001] – центры, а центры у которых дефект лежит в плоскости xy – как [110]-центры (рис. 2).

Тогда энергия состояния $\frac{1}{\sqrt{2}} (|Y_x \rangle - |X_y \rangle)$ отличается от энергии двух других состояний. Порядок этих состояний зависит от положения дефекта относительно s^2 иона и от характера взаимодействий в РЦ. Например, в случае электростатического взаимодействия электронного облака в состоянии с катионной вакансией, обладающей эффективным отрицательным зарядом, энергия более сильно возмущенного вакансией состояния больше. Так состояния $\frac{1}{\sqrt{2}} (|Y_x \rangle - |X_y \rangle)$ в этом случае будут верхним для [110]-центров и нижним для [001] центров. В случае неэлектрических взаимодействий в РЦ порядок этих состояний будет обратным. Именно этот случай представлен на рис. 2. Изменяя энергию возбуждения в пределах А-полосы поглощения, можно преимущественно возбудить то или иное состояние. Линейно поляризованным светом с электрическим вектором \vec{E}_B первоначально заселяются триплетные состояния, составленные из электронно колебательных функций минимумов, у которых направление как орбитальной, так и спиновой функций перпендикулярно \vec{E}_B .

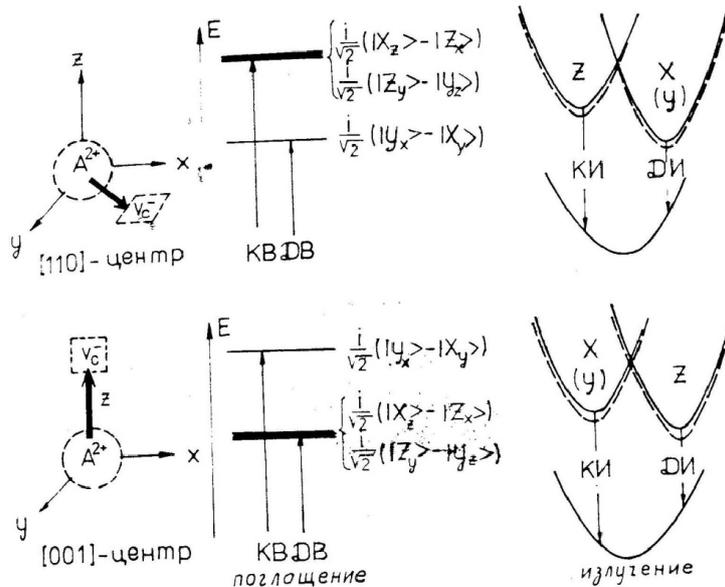


Рис. 2. Схема расположения трех компонентов расщепления нерелаксированного и релаксированного триплетного возбужденного состояния анизотропных A^{2+} и V_C^{2+} -центров типа [110] (а) и [001] (б). отмечены переходы, соответствующие коротковолновым и длинноволновым A -возбуждению (KB и DB) и A -излучению (КИ и ДИ). Предполагается незлестростатическое взаимодействие иона примеси с ближайшим окружением.

Например $\vec{E}_B \parallel z$ первоначально заселяются только $\Psi_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(|Y_x\rangle - |X_y\rangle)$ состояние изотропного центра. В случае анизотропного центра, если энергия возбуждения такова, что первоначально может заселяться, например, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|Y_x\rangle - |X_y\rangle)$ – состояние, то возбуждаются (и излучают) только те центры, у которых X_y - и Y_x – минимумы лежат в плоскости, перпендикулярной \vec{E}_B .

Для описания процессов излучения Хижняков [3] предложил новую модель, рассматривающую в качестве основного взаимодействия оптических электронов примеси с неполносимметричными колебаниями решётки и учитывающую также спин-орбитальное, сверхтонкое и другие взаимодействия как возмущения (подробнее см. [1,2]. Согласно этой модели, ЭПАП триплетного возбужденного состояния РЦ в ШГК имеет почти вырожденные по спину ян-теллоровские минимумы тетраганальной (T) и триганальной (X) симметрии, возможность её существования которых была показана в работах [4,7]. С излучательными переходами из этих минимумов связаны A_T и A_X – полосы триплетной люминесценции. Каждому ян-теллоровскому минимуму соответствует искажение центров вдоль определенной оси четвертого или третьего порядка. ЭПАП синглетного возбужденного состояния тоже может иметь тетрагональные и триганальные минимумы с излучательными переходами из которых связаны C_T и C_X – полосы синглетного излучения.

У изотропных центров как синглетные, так и триплетные минимумы ЭПАП одной симметрии, но разных ориентаций (например, тетрагональные X-, Y-, Z – минимумы) энергетически эквивалентны. Синглетные минимумы соответствуют той же конфигурации ядер, что и триплетные. У анизотроп-

ных центров тетрагональный Z – минимум оказывается либо выше, либо ниже, чем X, Y (рис. 1), причём энергетический порядок X-, Y- и Z минимумов в триплетном и синглетном состояниях одинаков.

Энергетическая структура и свойства T- и X-минимумов подобны (рис. 3). Все ян-теллоровские минимумы триплетного состояния трижды вырождения по спину (например $X_{xy,z}, Y_{xy,z}, Z_{xy,z}$, где x,y,z – направления спиновой функции). СОВ приводит к частичному снятию этого вырождения: каждый триплетный минимум расщепляются на дублетный излучательный минимум, под которым (на расстоянии δ_T или δ_X) находится синглетный метастабильный минимум той же симметрии. Спиновое расщепление (δ) триплетных минимумов мало по сравнению с ξ (эффект подавления) и на 2-4 порядка меньше Δ . Оно определяется соотношением величин спин-орбитального и ян-теллоровского взаимодействий. В излучательных минимумах спиновая функция перпендикулярно оси орбитального искажения (например, X_y, X_z минимумы). В метастабильных минимумах она ориентирована вдоль оси искажения (например, X_x минимумы) (см. рис. 1).

Как из излучательных, так и из метастабильных минимумов возможны излучательные переходы в основное состояние с вероятностями $\gamma_2 \gg \gamma_1$, соответственно, причём $\gamma_2 \gg \gamma_1$. Радиационный распад излучательных состояний возможен благодаря подмешиванию к триплетному состоянию синглетного спин-орбитальным взаимодействием. Запрет для радиационного распада метастабильных состояний снимается при одновременном учёте СОВ и взаимодействия с неполносимметричными колебаниями решётки (T_{2g} в случае T- минимумов и E_g – в случае X-минимумов), а также сверхтонким взаимодействием. Так как СОВ смешивает триплетные и синглет-

ные состояние разных ориентаций, то излучательные переходы из минимумов триплетного состояния осуществляются в направлении, перпендикулярном как оси искажения, так и спину.

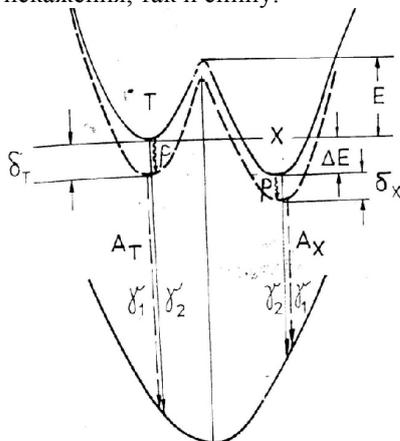


Рис. 3. Схема расположения и некоторые параметры T- и X-минимумов ЭПАП триплетного возбужденного состояния ртутеподобных центров в ЩГК.

Так X_y - и Y_x - минимумы излучают по z, Y_z - и Z_y - по x, Z_x - и X_z по y.

Из излучательных в метастабильный минимум той же ориентации (например, $X_y \rightarrow X_z, X_z \rightarrow X_x$) осуществляются безызлучательные переходы с вероятностью p. Вероятность обратных переходов $p \exp -\delta/kT$. Следует подчеркнуть, что эти переходы происходят только с переориентацией электронного спина. В связи с этим кинетические и поляризационные характеристики люминесценции должны сильно зависеть от процессов спин-фононной кинетики затухания люминесценции РЦ и её температурное поведение. Между разными минимумами ЭПАП возбужденных состояний РЦ могут происходить термостимулированные или туннельные (см. [4]) переходы, которые находят своё отражение в перераспределении интенсивностей разных полос излучение, в кинетике затухания излучение, в его поляризационных характеристиках. Соотношение заселённости разных минимумов ЭПАП релаксированного возбужденного состояния определяет степень поляризации излучения (см. также [8]).

Используя экспериментально измеренные температурные зависимости времён затухания и степеней поляризации отдельных компонентов затухания А-излучения, можно определить параметры ЭПАП триплетного возбужденного состояния РЦ в ЩГК, а именно: вероятности излучательных (γ_1, γ_2) и без излучательных (p) переходов, энергетические расстояние между разными минимумами ($\delta, \phi, \Delta E$) и энергетические (барьеры $\Delta_0, \Delta_0^-, \bar{\Delta}, E$) для термостимулированных переходов между ними (см. рис.1 и 3) а также энергию активации (E_0) для переориентаций дефекта относительно s^2 -иона. Формулы для расчета перечисленных параметров приведены в модели Хижнякова [1], (см. также [9-12]).

Вывод

Таким образом, с учетом структуры и свойств релаксированных возбужденных состояний РЦ в

ЩГК и характеристик их люминесценции предсказываемых теорией, можно рассчитать предельные степени поляризации триплетной и синглетной люминесценции и показать что эта теория дает естественное объяснение экспериментально наблюдаемым, как правило небольшим ($\leq +33\%$) значениям степени поляризации триплетного излучения. Получены формулы для расчета параметров триплетного РВС этих центров: вероятностей излучательных и безызлучательных переходов, энергетических расстояний между разным и минимумами и энергетических барьеров для термостимулированных переходов между ними, а также энергии активации для переориентаций дефекта ассоциированного с s^2 - ионом. Авторы благодарны Зазубовичу С.Г. за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Литература:

1. Хижняков В.В. Адиабатическая поверхность и характеристики излучения примесных центров с двумя оптическими электронами. – Препринт F1-36. Тарту, 1975. - 27с.
2. Hijnnyakov V.V., Kristoffel N.N., Jahn-Teller Mercury – like Impurities in Ionic Crystals || The Dynamikal Jahn-Teller Effect in Lokalized Systems | Ed by Yu. Pezlin and M. Vagnez. – Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: ElsevierSci. Publ. B.V., Norzh – Holland, 1984. - P.383-438.
3. Hizhnyakov V., Zazubovich S., Soovik T. Kinetics and Temperature Dependences of Polarized Emmission Anisotropic Tin Centres in Alkali Halidess // Phys. Stat. Sol. (b).- 1974.-V.66, No.2.-e. 727-738.
4. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Эффект Яна-теллера для Т-терма // ЖЭТФ. - 1974. - Т66, №6 - с. 2078-2091.
5. Bacci M., Ranfagni A., Fontana M.P., Viliani G. Coexistense of Tetragonal With Orthormobie or Trigonal Jahn – Tellez Distjritions in on O_h Complex: A. Plausible interpretation of Alkali-Halide Phosphors Luminescence // Phys/ Rev.- 1975.- v. B 11, No.8.-P. 3052-3059.
6. Тринклер М.Ф., Золовкина И.С. К вопросу о природе длиноволновой А- полосы люминесценции в кристалле KI-Tl // Изв. АН Латв. ССР. Сер.физ. техн. наук.- 1975.- №4- с. 117-119.
7. Le Si Dang, Romestain R., Mezle d' Aubigne V., Fukuda A. Jahn – Teller Effekt in on Orbital Triplet Coupled to Both Eg and T_{2g} Modes of Vibration: Experimental Evidense For The Coexistense of Teyra'ganal Minima // Phys. Rev. Lett.- 1977.- V.38, No. 26-P.1539-1543.
8. Hizhnyakov V., Zazubovich S. Vacancy- Indukceed Splitting of Excited States and the structure of $Sn^{2+}v_C^-$ Centres in Alkali Halides// Phys. Stat. Sol. (b).-1978.-V.86, No.2-P 733-739.
9. Hizhnyakov V. Liidys G., Nagirnyi V., Soovik T., Zazubovich S. Effect of magnetic Field on the decay Kinetics and Polarization of the A_T Emmission of KCl: Ga at 0.38 K//Phys. Stat. Sol. (b).-1983.-V.120, No.1.- P.105-115.
10. Зазубович С.Г., Нагирный В.П., Соовик Т.А. Расчет параметров триплетного возбужденного состояния ртутеподобных центров ЩГК// труды ИФ АН ЭССР.- и1986.-Т.58.-С. 198-216.
11. Нагирный В.П. Поляризованная люминесценция Pb^{2+} центров разной структуры в KCl–PbCl₂ // труды ИФ АН ЭССР. 1984. - Т.55. - С.198-216.
12. Усаров А.С., Эгембердиев Ж., Эрнис к. Ч. Влияния дефекта на характеристики люминесценции кристаллов // Наука и новые технологии. Бишкек -2016. - №6. - С.3-7.

Рецензент: д.ф.-м.н., профессор Таиров М.М.