

## О ПРИЧИНАХ НЕЦЕНТРАЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЕННЫХ РТУТЕПОДОБНЫХ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ртутеподобные центры люминесценции щелочно-галлоидных кристаллов, образуемые примесными ионами с двумя оптическими  $ns$ -электронами, проявляют разнообразные спектральные, кинетические и поляризационные свойства [1, 2]. Отмеченное разнообразие свойств этих центров обусловлено сложностью потенциальных (адиабатический) поверхностей (АП) их возбужденных состояний [3, 4]. Причиной этого является значительное взаимодействие колебательных, орбитальных и спиновых степеней свободы центра. Наиболее сильным является взаимодействие  $pr$ -электрона с колебаниями решетки (т. н. эффект Яна—Теллера), приводящее к значительному тетрагональному (а в ряде случаев тригональному или ромбическому) искажению симметрии возбужденного центра. Орбитальный момент оптического электрона в прорелаксированных возбужденных состояниях сильно подавлен, вследствие чего спин-орбитальное взаимодействие лишь незначительно влияет на эти состояния.

Рассмотрение показывает [3, 4], что низжайшими по энергии являются невырожденные метастабильные минимумы триплетного состояния. Поэтому согласно модели [4] в низкотемпературном пределе следует ожидать медленную моноэкспоненциальную кинетику затухания люминесценции. Однако, как показано в [5], в некоторых центрах (например, в  $In^{+}$ - и  $Ga^{+}$ -центрах) в пределе очень низких температур ( $T \ll 1$  К) наблюдаются отклонения от простой моноэкспоненциальной кинетики. Проведенное исследование показало, что причиной этого является нецентральное искажение тетрагональной конфигурации центров в прорелаксированном возбужденном состоянии: примесный ион сдвинут из узла решетки в одном из направлений [100], перпендикулярном оси ян-теллеровского искажения (напр., [001]). Этот результат согласуется с полученными ранее методом ОД ЭПР данными [6, 7] об орторомбической симметрии этих центров в релаксированном возбужденном состоянии.

Для объяснения наблюдавшегося искажения возбужденных центров предлагалось рассматривать соседний точечный дефект [7], квадратичный эффект Яна—Теллера в возбужденном электронном состоянии по колебаниям  $T_{1u}$ -представления [8], а также вибронное смешивание  $T_{1u}$ -колебаниями электронных состояний примеси и ближайшего их окружения (т. н. псевдо-эффект Яна—Теллера) на электронных состояниях примеси и ее соседей) [5].

Подробное экспериментальное исследование [5] показало отсутствие соседних точечных дефектов.

Квадратичный эффект Яна—Теллера может давать нецентральное смещение положения равновесия центра как вдоль, так и перпендикулярно оси тетрагонального искажения, причем направление смещения зависит от знака этого искажения \* [8]. Расчеты [9, 10] и экспери-

\* Перпендикулярные искажения возможны как в направлениях  $[\pm 1 \pm 10]$ , так и в направлениях  $[\pm 100]$ . Вывод работы [8] о невозможности последнего искажения связан с тем, что автор не учел ангармонические члены  $\sim X^2 Y^2$ , могущие стабилизировать минимумы АП в направлениях  $[\pm 100]$  и  $[0 \pm 10]$  (см. ниже).

мент \*\* [11] свидетельствуют, что в данных центрах имеет место растяжение центра вдоль указанной оси. В этом случае квадратичный эффект Яна—Теллера может вызвать нецентральное смещение иона лишь вдоль оси [001]. Таким образом, квадратичный эффект Яна—Теллера, по-видимому, не является причиной наблюдаемого в эксперименте нецентрального искажения центра перпендикулярно оси [001].

Рассмотрим теперь вибронные смешивания  ${}^3nsnp$ -состояния примеси с другими триплетными состояниями (псевдоэффект Яна—Теллера). Вибронное смешивание указанного состояния примеси с триплетными возбужденными состояниями соседних галоидных ионов (т. е. с т. н. локализованными триплетными экситонами) является относительно слабым вследствие малости перекрывания соответствующих волновых функций. Энергетическое расстояние соответствующих уровней достаточно велико ( $\sim 2-3$  эВ). Поэтому представляется, что указанное смешивание также не может вызвать наблюдаемое нецентральное искажение.

Вибронное смешивание электронных состояний самой примеси может быть весьма сильным. Как отмечалось выше, триплетное  ${}^3nsnp$ -состояние вибронно не смешивается с синглетными состояниями. По этой причине следует исключить из рассмотрения основное состояние  $ns^2$ , являющееся синглетным. Основной вклад в рассматриваемое вибронное смешивание должны давать нижайшие четные триплетные возбужденные состояния примеси. В качестве таковых обычно рассматривают «одноэлектронные» возбужденные состояния  ${}^3ns(n+1)s$  и  ${}^3nsnd$ . Считается [11], что именно эти состояния ответственны за большинство наблюдающихся полос в спектрах возбужденного поглощения (ВП).

Рассмотрим прежде всего вибронное смешивание  $T_{1u}$ -колебаниями  ${}^3nsnp$ - и  ${}^3ns(n+1)s$ -состояний. Энергия первых на 3—4 эВ выше [12]. Из соображений симметрии очевидно, что  ${}^3ns(n+1)s$ -состояние может смешиваться с  ${}^3nsnp_z$ -состоянием (соответствующим тетрагональному минимуму с  $z$ -осью симметрии четвертого порядка) только  $Z$ -нечетным колебанием  $T_{1u}$ . Поэтому такое смешивание может вызвать нецентральное смещение только вдоль оси  $Z$ , что противоречит эксперименту.

Рассмотрим теперь смешивание  ${}^3nsnp$ - и  ${}^3nsnd$ -состояний. Уровень  ${}^3nsnd$  в тетрагональном поле статического эффекта Яна—Теллера расщепляется на три: 1)  ${}^3nsnd_{z^2}$ , 2)  ${}^3nsnd_{xz}$  и  ${}^3nsnd_{yz}$  и 3)  ${}^3nsnp_{xy}$  (спиновое расщепление не учитывается). Ближайшим (и нижайшим) по энергии к  ${}^3nsnp_z$ -минимуму должен быть  ${}^3nsnd_{z^2}$ -уровень, имеющий одинаковую с  $p_z$  ориентацию  $d$ -функции (следующими по энергии должны быть уровни  ${}^3nsnd_{xz}$  и  ${}^3nsnd_{yz}$ ).  $T_{1u}$ -колебания смешивают  ${}^3nsnp_z$ -состояние с  ${}^3nsnd_{z^2}$ -,  ${}^3nsnd_{xz}$ - и  ${}^3nsnd_{yz}$ -состояниями. Поскольку самую низкую энергию из рассматриваемых  $d$ -состояний имеет  ${}^3nsnd_{z^2}$ -состояние, то вибронное смешивание именно с этим состоянием наиболее сильное. Отмеченное смешивание также осуществляется  $Z$ -нечетным  $T_{1u}$ -колебанием. Следовательно, и вибронное смешивание с  $d$ -состоянием также не может привести к нецентральному искажению триплетного возбужденного состояния перпендикулярно оси ян—теллеровского искажения.

Рассмотрим, в заключение, вибронное смешивание  ${}^3nsnp$ -состояний с триплетными «двухэлектронными» возбужденными состояниями  ${}^3np^2$ . Насколько нам известно, эти состояния рассматриваемых центров еще не обсуждались. Указанные состояния получают при возбуждении в  ${}^3nsnp$ -состоянии  $ns$ -электрона с сохранением спиновой ориентации. Имеется всего три таких состояния:  ${}^3np_xnp_y$ ,  ${}^3np_xnp_z$  и  ${}^3np_ynp_z$  (триплетные состояния  ${}^3np_x^2$ ,  ${}^3np_y^2$  и  ${}^3np_z^2$  запрещены по принципу Паули).

\*\* В [11] показано, что при сжатии кристалла вдоль оси  $z$  энергия состояний  $nsnp_z$  возрастает. Это свидетельствует о преимущественно электростатическом характере взаимодействия примесного иона с соседними галоидами. Такое взаимодействие приводит к растяжению центра вдоль  $p_z$ -функции.

$T_{1u}$ -колебания смешивают состояние  ${}^3nsnp_z$  с состояниями  ${}^3np_xnp_z$  и  ${}^3np_ynp_z$ ; смешивание осуществляется  $X$ - и  $Y$ -нечетными  $T_{1u}$ -колебаниями. Поэтому рассматриваемое вибронное смешивание может приводить только к нецентральному искажению перпендикулярно оси  $z$  в согласии с экспериментом.

Найдем условие возникновения этого искажения. Потенциальные поверхности  ${}^3nsnp_z$ -,  ${}^3np_xnp_z$ - и  ${}^3np_ynp_z$ -состояний в пространстве  $X$  и  $Y$  конфигурационных координат определяются собственными значениями матрицы

$$U = U_0 \cdot I + V, \quad (1)$$

где

$$U_0 = \frac{k}{2} (X^2 + Y^2) \quad (2)$$

— гармонический потенциал  $X$ -,  $Y$ -колебаний,  $k$  — константа упругого взаимодействия,  $I$  — единичная матрица,

$$V = \begin{pmatrix} 0 & pX & pY \\ pX & \Delta & 0 \\ pY & 0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (3)$$

— матрица вибронного смешивания в линейном по смещениям  $X$  и  $Y$  приближении,  $p$  — константа вибронного смешивания,  $\Delta$  — энергетическое расстояние минимума АП  ${}^3nsnp_z$ -состояния и АП  ${}^3np_{x,y}np_z$ -состояний. Диагонализация матрицы  $V$  дает

$$V_{1,3} = \frac{1}{2} (\Delta \mp \sqrt{\Delta^2 + p^2 Q^2}), \quad (4)$$

$$V_2 = \Delta,$$

где  $Q^2 = X^2 + Y^2$ . Нас интересует  $V_1$ , описывающее влияние вибронного смешивания на состояние  ${}^3nsnp_z$ . Потенциал этого состояния в пространстве  $X, Y$  имеет вид

$$U_1 = \frac{k}{2} Q^2 + \frac{1}{2} (\Delta - \sqrt{\Delta^2 + p^2 Q^2}).$$

Если  $p^2 > 2|\Delta k|$ , то минимуму АП соответствует  $Q = Q_0 \neq 0$ , где

$$Q_0 = (p^2/4k^2 - \Delta^2/p^2)^{1/2}. \quad (5)$$

В рассматриваемом приближении АП симметрична по отношению к повороту вокруг оси  $z$  на произвольный угол  $\varphi = \arctan Q_x/Q$ . Однако, если к  $U_0$  добавить ангармонические члены  $A(X^4 + Y^4) + B(X^2Y^2) = Q^4(A + \bar{B} \sin^2 2\varphi)$ , то отмеченная симметрия АП пропадает:  $z$  становится осью симметрии четвертого порядка ( $\bar{B} = B/2 - A$ ). При этом, если  $\bar{B} > 0$ , то рассматриваемая АП имеет четыре минимума, расположенные в направлениях  $[\pm 100]$  и  $[0\pm 10]$  в согласии с экспериментом (если  $\bar{B} < 0$ , то они расположены в направлениях  $[\pm 1\pm 10]$ ).

Важным параметром рассмотренного вибронного смешивания является энергетическое расстояние  $\Delta$  соответствующих состояний. Для оценки этого параметра рассмотрим АП указанных состояний в пространстве  $Q_1(A_{1g})$ - и  $Q_2, Q_3(E_g)$ -колебаний. АП  ${}^3nsnp_z$ -состояния имеет вид [3, 4]

$$U_1 = \varepsilon_1 + \frac{k_1}{2} Q_1^2 + \frac{k_2}{2} (Q_2^2 + Q_3^2) + aQ_1 - \frac{2b}{\sqrt{3}} Q_3, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_1$  — энергия одноэлектронного возбуждения,  $k_{1,2}$  — константы уп-

ругого взаимодействия  $sp$ -состояния,  $a$  и  $b$  — параметры вибронного взаимодействия с  $A_{1g^-}$  и  $E_g$ -колебаниями соответственно. Рассматривая электронно-колебательное взаимодействие в  ${}^3np_xnp_z$ -состояниях в одноэлектронном приближении, получим АП  ${}^3np_xnp_z$ -состояния в виде

$$U_2 = U_1 + \varepsilon_2 + 2aQ_1 + b(Q_2 + Q_3/\sqrt{3}) - \frac{\delta_1}{2} Q_1^2 - \frac{\delta_2}{2} (Q_2^2 + Q_3^2), \quad (7)$$

где  $\varepsilon_2$  — энергия электронного перехода,  $\delta_{1,2}$  — изменение упругих постоянных при одноэлектронном переходе. Минимум потенциала  $U_1$  расположен в точке  $Q_1 \approx -a/k_1$ ,  $Q_2 \approx 0$ ,  $Q_3 \approx 2b/k_2\sqrt{3}$ . Разница  $U_2$  и  $U_1$  в этой точке равна

$$\Delta \approx \varepsilon_2 - \frac{a^2}{k_1} (1 + \delta_1/2) + \frac{2}{3} \frac{b^2}{k_2} (1 - \delta_2) = \varepsilon_2 - S(1 + \delta_2/2) + S_E, \quad (8)$$

где  $S$  — стоксовы потери (разница энергий максимумов полос поглощения и люминесценции),  $S_E$  — вклад  $E_g$ -колебаний в  $S$ . Принимая  $\varepsilon_2 \sim \varepsilon_1 \approx 4$  эВ,  $S \approx 1,5$  эВ [1, 5],  $S_E \approx 0,4 S$ ,  $\delta \approx 0,3$  [13], получаем  $\Delta \approx 2,9$  эВ. Следовательно, энергия перехода из минимума АП  ${}^3nsnp$ -состояния в  ${}^3npnp$ -состояние близка (по-видимому, несколько ниже) энергии переходов в  ${}^3ns(n+1)s$ - и  ${}^3nsnd$ -состояния.

Волновые функции двухэлектронных возбужденных  ${}^3npnp$ -состояний более локализованы, чем одноэлектронных возбужденных  ${}^3ns(n+1)s$ - и  ${}^3nsnd$ -состояний, т. к. первые вследствие конфигурационного запрета не смешиваются с функциями одноэлектронных зонных возбуждений (в том числе с возбужденными состояниями соседних галоидных ионов). Поэтому параметр  $|p|^2$  вибронного смешивания  ${}^3nsnp$ -состояний с  ${}^3npnp$ -состояниями должен существенно превышать аналогичные параметры вибронных смешиваний с  ${}^3ns(n+1)s$ - и  ${}^3nsnd$ -состояниями. Это объясняет, почему именно вибронное смешивание прорелаксированных триплетных  ${}^3nsnp$ -состояний с триплетными  ${}^3npnp$ -состояниями оказывается наиболее сильным.

Таким образом, мы приходим к выводу, что вероятной причиной нецентральности ртутеподобных центров в возбужденном  ${}^3nsnp$ -состоянии является вибронное смешивание этого состояния с триплетным состоянием  ${}^3npnp$ .

В заключение отметим, что рассмотренное здесь двухэлектронное возбужденное состояние  ${}^3npnp$  должно проявляться в спектре ВП в виде полосы  $\approx 3$  эВ с шириной, в  $\approx 1,5$ —2 раза превышающей ширину полосы люминесценции (либо нескольких полос, если сосуществуют тетрагональные и тригональные минимумы АП  $nsnp$ -состояний). Такие полосы действительно наблюдаются экспериментально [12].

Автор искренне благодарен С. Г. Зазубович за обсуждения, стимулировавшие данное исследование.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lushcik, N. E., Zazubovich, S. G. Physics of Impurity Centres in Crystals. Tallinn, Valgus, 1972, 483—504.
2. Зазубович С. Г., Хижняков В. В. // Изв. АН СССР, Сер. физ., 1985, 49, № 10, 1874—1876.
3. Hishnyakov, V. V., Kristoffel, N. N. The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems. Amsterdam-New York-Oxford, North-Holland, 1984, 383—438.
4. Хижняков В. В. Препринт FI-36, Тарту, 1975.
5. Lüdja, G., Nagirnyi, V., Soovik, T., and Zazubovich, S. // Phys. stat. sol. (b), 1989, 152, 563—575.

6. *Le Si, Dang, Romestain, R., Merle d'Aubigné, Y., and Fukuda, A.* // Phys. Rev. Lett., 1977, 38, 1539—1543.
7. *Romanov, V. G., Veshchunov, Yu. P., Vetrov, V. A., and Baranov P. G.* // Phys. stat. sol. (b), 1981, 107, K119—K124.
8. *Кристофель Н.* // Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 1988, 37, № 1, 43—46.
9. *Bauer, R., Ditter, K., Schwan, L.* // Semicond. and Insul., 1977, 2, 217—223.
10. *Романов Н. Г., Вещунов Ю. П., Ветров В. А., Баранов П. Г.* // Физика твердого тела, 1981, 23, № 10, 2900—2908.
11. *Shimada, T., Ishiguro, M.* // Phys. Rev., 1969, 187, № 3, 1089—1098.
12. *Нагли Л. Е., Станько Н. Г.* // Опт. и спектр., 1986, 60, № 6, 1292—1294.
13. *Benedek, G., Terzi, N.* Physics of Impurity Centres in Crystals. Tallinn, Valgus, 1972, 321—342.

Институт физики  
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию  
23/XI 1989

Vladimir HIZNJAKOV

### ERGASTATUD ELAVHÖBEDASARNASTE LUMINESTSENTSITSENTRITE MITTETSENTRAALSUSE PÕHJUSTEST

On näidatud, et ergastatud elavhõbedasarnaste lisanditsentrite mittetsentraalsuse võimalikuks põhjuseks leelishalogeniidkristallides on relakseerunud tripletse üheelektronilise *nsnp*-konfiguratsiooniga ergastatud seisundi vibroonne segunemine kaheelektroniliste tripletsete *nnp*-konfiguratsiooniga ergastatud seisunditega.

Vladimir HIZHNYAKOV

### ON THE REASONS OF THE OFF-CENTRE DISPLACEMENT OF EXCITED MERCURY-LIKE LUMINESCENCE CENTRES

It is shown that a possible reason for the off-centre displacement of the excited mercury-like ions in alkali halide crystals is the vibronic mixing of the relaxed triplet one-electron excited state of *nsnp*-configuration with two-electron triplet excited states of *nnp*-configuration.