

Н. КРИСТОФЕЛЬ, В. САЛОМАТОВ

### РАСЧЕТ ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ И ЭНЕРГИИ СВЯЗИ KCl-Tl(J)<sup>1</sup>-ЦЕНТРА

Рассчитано искажение решетки вокруг пары примесных ионов Tl<sup>+</sup> и J<sup>-</sup> в соседних узлах решетки KCl. Вычисленная энергия связи центра хорошо согласуется с экспериментом. Работа содержит также решение задачи для центра KCl-J.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к различным анизотропным примесным центрам. Для щелочногалогенидных кристаллофосфоров актуально изучение так наз. изоструктурных активаторных центров (см., например, [1-4]). Активатор в катионном узле решетки имеет при этом ближайшее окружение из анионов двух видов. Типичным представителем подобных систем можно считать KCl·KJ-Tl. В [5] предложена интерпретация спектров поглощения изоструктурных центров. Сравнение теории с экспериментом привело к предположению, что центры с более тяжелыми анионами в соседних узлах должны вследствие их значительного отталкивания возникать с существенно подавленной вероятностью. С другой стороны, известно, что при заданной концентрации компонентов основания число различных изоструктур не подчиняется чисто статистическому распределению также ввиду энергетической выгоды расположения соседней пары из активатора и тяжелого аниона [1, 2, 4]. Поэтому расчет искажения решетки вокруг изоструктурных центров и примыкающий к нему расчет их энергии связи представляют определенный интерес.

В настоящей заметке рассматривается простейший из изоструктурных центров, где в ближайшем окружении активатора имеется один «чужеродный» тяжелый анион. Конкретно будет рассчитан центр KCl-Tl(J)<sup>1</sup>, изученный довольно подробно экспериментально. Структура нашего центра, обладающего симметрией C<sub>4v</sub>, показана на рис. 1.

Для расчета искажения решетки воспользуемся методом, изложенным в [6, 7], специфика которого применительно к центру, содержащему два точечных дефекта, отражена в расчете пары вакансий [8]. В указанных работах энергия неточечных взаимодействий рассчитывалась квантовомеханически. В настоящем случае, поскольку волновые функции даже для свободного J<sup>-</sup> неизвестны, приходится избрать полуэмпирический путь, используя теорию Борна—Майера. Данные о взаимодействии между ионами Tl<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, J<sup>-</sup> нами взяты из [9-11]\*. Следует также отметить, что доля ковалентной связи между ионами Tl<sup>+</sup> и J<sup>-</sup>, по всей

\* При этом полные силы отталкивания, получаемые для Tl<sup>+</sup> из данных о кристалле TlCl, были отнесены к взаимодействию его с ближайшими соседями.

вероятности, довольно значительна (ср. [12, 13]). Ее последовательное рассмотрение по указанной причине сейчас связано с трудностями. Можно надеяться, что вследствие полуэмпиричности борн-майеровских взаимодействий эта ковалентность будет эффективно учтена. Согласно [6-7], *i*-й компонент сдвига равновесного положения иона номера *a* задается формулой

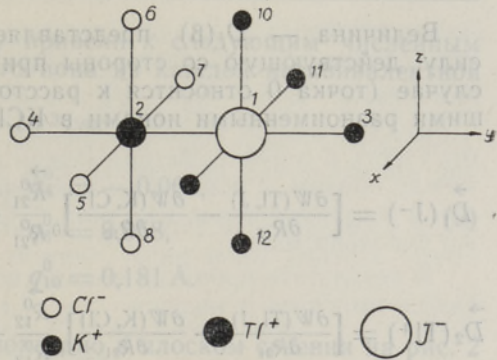


Рис. 1. Структура рассматриваемого центра.

$$q_i^0(\alpha) = - \sum_{j, \beta} \frac{D_j(\beta)}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{\mu} \frac{B_i(\alpha|\mu) B_j(\beta|\mu)}{\omega_\mu^2}, \quad (1)$$

где

$$\omega_\mu^2 = 2 \sum_{\alpha, \beta} F(\alpha, \beta) B(\alpha|\mu) [M_\alpha^{-1} B(\alpha|\mu) - (M_\alpha M_\beta)^{-1/2} B(\beta|\mu)], \quad (2)$$

$$F(\alpha, \beta) = \frac{3 \cos^2 \Phi_{\alpha\beta} - 1}{2(K_{\alpha\beta}^0)^3} \epsilon_\alpha \epsilon_\beta + \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{R_{\alpha\beta}^0} \cdot \frac{\partial W_{\alpha\beta}}{\partial R_{\alpha\beta}^0} + \left[ \frac{\partial^2 W_{\alpha\beta}}{\partial R_{\alpha\beta}^2} - \frac{1}{R_{\alpha\beta}^0} \frac{\partial W_{\alpha\beta}}{\partial R_{\alpha\beta}^0} \right] \cos^2 \Phi_{\alpha\beta} \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $R_{\alpha\beta}^0$  — равновесное для идеальной решетки расстояние между ионами  $\alpha$  и  $\beta$ ;  $W_{\alpha\beta}$  — энергия неточечных взаимодействий между ними;  $M_\alpha$  — масса иона, а  $\epsilon_\alpha$  — валентность;  $\Phi_{\alpha\beta}$  — угол между ( $\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0$ ) и разностью единичных векторов смещений соответствующих ионов. Суммирование по  $\mu$  в (1) при примесных ионах в основном состоянии распространяется только на полносимметричные нормальные координаты выбираемой квазимолекулы. В последнюю включаются ионы, смещения которых рассматриваются. Здесь в квазимолекулу включены десять ионов, являющихся ближайшими соседями примесей. Сдвиги ближайших соседей этих десяти ионов будут далее учтены приближенно. Наша квазимолекула обладает всего восемью полносимметричными колебаниями  $A_1$ , включая трансляционную степень свободы вдоль оси симметрии. Учитывая неточечные взаимодействия только между ближайшими соседями, имеем шесть неэквивалентных по смещениям групп ионов,\* две примеси (Tl<sup>+</sup>, J<sup>-</sup>), ионы Cl<sup>-</sup> типа  $\alpha = 6$ , ионы K<sup>+</sup> типа  $\alpha = 10$ , ион Cl<sup>-</sup>  $\alpha = 4$  и ион K<sup>+</sup>  $\alpha = 3$  (см. рис. 1). Величины  $B_i(\alpha|\mu)$  являются матрицами преобразования от приведенных смещений к нормальным координатам квазимолекулы (в пределе точного решения задачи всего кристалла). Величину  $\sum_{\mu} B_i(\alpha|\mu) B_j(\beta|\mu) \omega_\mu^{-2}$  можно трактовать как статическую функцию Грина для расчета искажения решетки. В расчете возмущенной динамики решетки появляется аналогичная величина с  $(\omega^2 - \omega_\mu^2)^{-1}$  вместо  $\omega_\mu^{-2}$  (см., например, [14]).  $\omega_\mu$  — нормальные частоты соответствующих колебаний квазимолекулы.

\* Т. е. существенны только шесть координат симметрии  $A_1$ .

Величина —  $D_i(\beta)$  представляет собой суммарную избыточную силу, действующую со стороны примесных ионов на ион  $\beta$ . В данном случае (точка 0 относится к расстоянию  $R^0 = 3,145 \text{ \AA}$  между ближайшими равноименными ионами в KCl)

$$\vec{D}_1(J^-) = \left[ \frac{\partial W(Tl, J)}{\partial R_{12}} - \frac{\partial W(K, Cl)}{\partial R_{12}} \right]_0 \frac{\vec{R}_{21}^0}{R_{21}^0} + \left[ \frac{\partial W(K, J)}{\partial R_{13}} - \frac{\partial W(K, Cl)}{\partial R_{13}} \right]_0 \frac{\vec{R}_{31}^0}{R_{31}^0}, \quad (4)$$

$$\vec{D}_2(Tl^+) = \left[ \frac{\partial W(Tl, J)}{\partial R_{21}} - \frac{\partial W(K, Cl)}{\partial R_{21}} \right]_0 \frac{\vec{R}_{12}^0}{R_{12}^0} + \left[ \frac{\partial W(Tl, Cl)}{\partial R_{24}} - \frac{\partial W(K, Cl)}{\partial R_{24}} \right]_0 \frac{\vec{R}_{42}^0}{R_{42}^0}, \quad (5)$$

$$\vec{D}_\alpha(K^+) = \left[ \frac{\partial W(K, J)}{\partial R_{1\alpha}} \Big|_0 - \frac{\partial W(K, Cl)}{\partial R_{1\alpha}} \Big|_0 \right] \frac{\vec{R}_{1\alpha}^0}{R_{1\alpha}^0}, \quad \alpha = 9, 10, 11, 12, \quad (6)$$

$$\vec{D}_\alpha(Cl^-) = \left[ \frac{\partial W(Tl, Cl)}{\partial R_{2\alpha}} - \frac{\partial W(K, Cl)}{\partial R_{2\alpha}} \right]_0 \frac{\vec{R}_{2\alpha}^0}{R_{2\alpha}^0}, \quad \alpha = 5, 6, 7, 8. \quad (7)$$

Решение задачи усложняется необходимостью диагонализации матрицы шестого порядка для нахождения  $B_i(\alpha|\mu)$ , поскольку мы здесь имеем случай «повторяющихся представлений»  $\mu = 1, \dots, 6$ .

Задача может быть решена также путем введения «множителей затухания» между смещениями неэквивалентных групп ионов и одной частоты  $\omega_0$ , средней по  $\mu$ , с учетом «веса» каждого из колебаний в определении искажения решетки [8]. Эти множители определяются из требования максимального выигрыша в энергии, сопутствующего искажению решетки. Но и эта процедура в данном случае громоздка. В целях упрощения для определения  $B_i(\alpha|\mu)$  и  $q_i^0(\alpha)$  можно применить следующую приближенную процедуру, вводя также среднюю частоту колебания  $\omega_0$ . Для ионов, непосредственно подверженных действию избыточной силы, как нетрудно убедиться, имеет место соотношение

$$B_i(\alpha|0) = \frac{D_i(\alpha) M_\alpha^{-1/2}}{\left[ \sum_{i, \alpha} D_i^2(\alpha) M_\alpha^{-1} \right]^{1/2}}. \quad (8)$$

Очевидно, для каждого из ионов отлична от нуля лишь одна составляющая  $B_i$  по соответствующей координатной оси согласно (4)–(6). Первоначально по (1) и (2), используя величину (8), рассчитываются  $q_i^0(\alpha)$ . При этом сдвиги ионов 3 и 4 оказываются одинаковыми (на эти ионы сила от несоседней примеси передается косвенно) со сдвигами ионов типа 9 и 5 соответственно. Для получения самосогласованного решения определим теперь новую избыточную силу, действующую на ионы 3 и 4 вследствие изменения расстояний до соответствующих примесей согласно полученным  $q_i^0(\alpha)$ . Это сводится к повторению процедуры, причем используются производные от энергий взаимодействия в точках  $q_i(\alpha) = q_i^0(\alpha)$  вместо  $q_i^0(\alpha) = 0$ . В результате сдвиги ионов по оси симметрии центра оказываются несколько измененными.

Простые, но громоздкие вычисления, на подробностях которых здесь

останавливаться нецелесообразно\*, привели к следующим численным результатам (указаны сдвиги одного иона из каждой неэквивалентной группы):

$$\omega_0 = 3,01 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1},$$

$$\begin{aligned} q_1^0 &= 0,011, & q_4^0 &= -0,066, \\ q_2^0 &= -0,031, & q_6^0 &= 0,058, \\ q_3^0 &= 0,187, & q_{10}^0 &= 0,181 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (9)$$

Найденное искажение решетки показано в плоском сечении на рис. 2

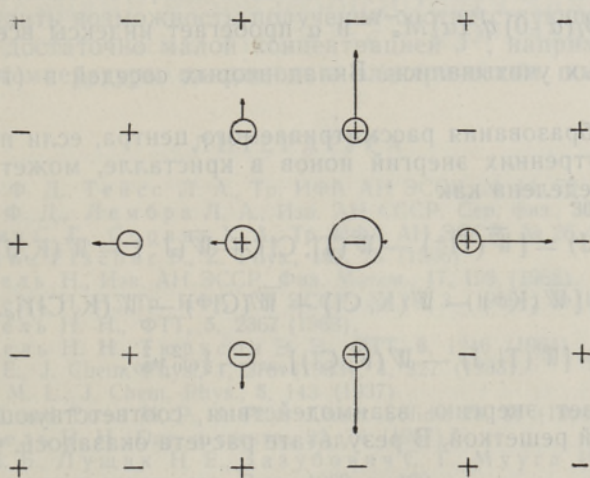


Рис. 2. Характер рассчитанного искажения решетки в плоском сечении.

(масштаб между  $q_i^0(a)$  и  $R^0$  не соблюден). Ионы Tl<sup>+</sup> и J<sup>-</sup> несколько отталкиваются друг от друга, причем сдвиг Tl<sup>+</sup> больше. Окружающие примеси ионы основной решетки удаляются от них примерно в той же мере, что и в соответствующих изолированных центрах KCl-Tl и KCl-J (см. ниже). Вследствие смещения самих примесных ионов сдвиги их соседей в соответствующем направлении немного больше. Обращает на себя внимание весьма значительное искажение решетки вокруг иона J<sup>-</sup>. Это указывает на обоснованность заключения о невыгодности расположения двух J<sup>-</sup> в соседних узлах для более сложных изоструктур [3]. Эффективная частота  $\omega_0$  лежит в области оптических ветвей колебаний KCl (ср. [15]).

Чтобы получить оценку «проникновения» искажения решетки вглубь ее, были рассмотрены еще сдвиги 26 ближайших соседей ионов, включенных в квазимолекулу. Потенциальная энергия решетки разлагалась в ряд вокруг новых равновесных положений, определяемых (9), вычислялись соответствующие избыточные силы и проводилась уже описанная процедура. При этом первым шагом итерационной процедуры было использование прежнего значения  $\omega_0^2$ . Оказалось, что заметно сдвигают-

\* Ван-дер-ваальсовские и дипольно-квадрупольные взаимодействия учитывались здесь только между ближайшими соседями. В расчете  $\Delta E$  при вычислении  $\bar{W}$  это приближение не делалось.

ся лишь ближайшие соседи ближайших соседей  $J^-$  в направлениях, определяемых рис. 2. Обозначим эти ионы  $\alpha'$ , где  $\alpha$  — номер иона в квази-молекуле:  $q_{4'}^0 = -0,008$ ,  $q_{3'}^0 = 0,034$ ,  $q_{6'}^0 = 0,006$ ,  $q_{10'}^0 = 0,032$  (Å).

Ввиду наличия тяжелого аниона в центре, вообще говоря, следовало бы учесть и взаимодействие между вторыми соседями. Это привело бы, между прочим, к появлению компонентов в отрицательном направлении оси  $y$  в сдвигах ионов  $Cl^-$  типа б. Оценка показала, что эти сдвиги все же довольно малы.

В результате принятия ионами новых равновесных положений достигается выигрыш в энергии

$$\frac{1}{2}\omega_0^2 y_{00}^2 = 0,35 \text{ эв}, \quad (10)$$

где  $y_{00} = \sum_{i,\alpha} B_i(\alpha|0) q_i^0(\alpha) M_\alpha^{-1/2}$  и  $\alpha$  пробегает индексы всех ионов, смещения которых учитывались. Вклад вторых соседей в (10) составляет лишь 0,01 эв.

Энергия образования рассматриваемого центра, если пренебречь изменением внутренних энергий ионов в кристалле, может быть аналогично [6, 8] определена как

$$\begin{aligned} E_{\text{обр}}(Ti, J) = & [\bar{W}(Ti^+) - W(Ti, Cl) + \bar{W}(J^-) - W(K, J)]_{q=0} - \\ & - [\bar{W}(K^+) - W(K, Cl) + \bar{W}(Cl^-) - W(K, Cl)]_{q=0} + \\ & + [W(Ti, J) - W(K, Cl)]_{q=0} - \frac{1}{2}\omega_0^2 y_{00}^2, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\bar{W}$  означает энергию взаимодействия соответствующего иона со всей остальной решеткой. В результате расчета оказалось, что  $E_{\text{обр}}(Ti, J) = 1,06$  эв.

Если через  $E_{\text{обр}}(Ti^+)$  и  $E_{\text{обр}}(J^-)$  обозначить определенные аналогичным образом энергии образования не взаимодействующих в кристалле примесных центров с  $Ti^+$  и  $J^-$ , то разность

$$\Delta E = E_{\text{обр}}(Ti, J) - [E_{\text{обр}}(Ti^+) + E_{\text{обр}}(J^-)] \quad (12)$$

дает энергию связи рассматриваемого сложного центра.

Величины  $E_{\text{обр}}(Ti^+)$  и  $E_{\text{обр}}(J^-)$  были нами рассчитаны аналогичным путем. Для  $Ti^+$  в [6] все необходимые нам данные получены при квантово-механическом расчете взаимодействия между ионами. Сравнение результатов данной приближенной и полуэмпирической методики с результатами [6] показывает, что между ними имеются небольшие различия и что предпринятые в настоящей работе упрощения вполне оправданы. В целях последовательности здесь используются результаты полуэмпирического расчета для  $Ti^+$ . Для примесного  $J^-$  в  $KCl$  расчет искажения решетки до сих пор не производился и поэтому полученный для этого центра результат представляет и самостоятельный интерес. Частота полносимметричного псевдолокального колебания в  $KCl-J$  оказалась равной \*  $\omega_0 = 3,34 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ . Ближайшие соседи  $J^-$  ионы  $K^+$  удаляются от него на 0,143 Å, а следующие за ними ионы  $Cl^-$  (на расстоянии  $2a$  от  $J^-$ ) — на 0,023 Å. Необходимые нам энергии образования изолированных дефектов оказались равными  $E_{\text{обр}}(Ti^+) = 0,11$  эв,  $E_{\text{обр}}(J^-) = 1,01$  эв.

\* Указаны результаты с точным учетом смещений вторых соседей. Насколько хорошо это псевдолокальное колебание выражено, судить пока трудно.

В итоге энергия связи сложного центра, где Tl<sup>+</sup> и J<sup>-</sup> расположены в соседних узлах,  $\Delta E = -0,06$  эв. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальным значением  $(0,07 \pm 0,01)$  эв [4]. Конечно, такое совпадение является в известной мере случайным. Не следует переоценивать и другие численные результаты настоящего приближенного расчета. Авторы, однако, надеются, что они достаточны для рассмотрения физической ситуации в центре KCl-Tl(J)<sup>1</sup>.

Отметим, что в результате искажения решетки в центре KCl-Tl(J)<sup>1</sup> возникает статический дипольный момент (если ионы считать точечными)

$$p_{\mu} = |e| (-q_1^0 + q_2^0 + q_3^0 - q_4^0 + q_4^0 - q_3^0), \quad (13)$$

численное значение которого в связи с (9) равно 0,81 деб. Интересно было бы обсудить возможность получения соответствующих электретов в системах с достаточно малой концентрацией J<sup>-</sup>, например путем нагревания до температуры плавления в электрическом поле и закалки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Клемент Ф. Д., Тейсс Л. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 14, 76 (1961).
2. Клемент Ф. Д., Лембра Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 30, 692 (1966).
3. Зазубович С. Г., Соовик Х. А., Тр. ИФА АН ЭССР, № 26, 38 (1964).
4. Kleeman W., Fischer F., Z. Phys., 197, 75 (1966).
5. Кристофель Н., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, 199 (1968).
6. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 10, 3 (1959); № 11, 180 (1960).
7. Кристофель Н. Н., ФТТ, 5, 2367 (1963).
8. Кристофель Н. Н., Тюрксон Э. Э., ФТТ, 6, 1246 (1964).
9. Mayer J. E., J. Chem. Phys., 1, 270 (1933); 1, 327 (1933).
10. Huggins M. L., J. Chem. Phys., 5, 143 (1937).
11. Fumi F. G. and Tosi M. P., J. Phys. Chem. Solids, 25, 31 (1964).
12. Кристофель Н. Н., Опт. и спектр., 22, 74 (1967).
13. Лушчик Ч. Б., Лушчик Н. Е., Зазубович С. Г., Мууга И. А., Физика щелочногалогенных кристаллов, Рига, 1962, с. 102.
14. Magadudin A. A., Solid State Phys., 18, 273 (1966).
15. Hardy J., Phil. Mag., 7, 315 (1962).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
29/I 1968

N. KRISTOFFEL, V. SALOMATOV

#### VÕRE MOONUTUSE JA SEOSEENERGIA ARVUTUS KCl-Tl(J)<sup>1</sup>-TSENTRIS

Arvutatakse võre moonutus KCl võre kahes naabersõlmes asuvate Tl<sup>+</sup> ja J<sup>-</sup> lisandioonide ümber. Kasutatakse ioonide interaktsioonienergiaid Born—Mayeri järgi. Lisandioonid eemalduvad teineteisest ja ülejäänud ioonid nendest. Eriti suur on moonutus J<sup>-</sup> ümber. Tsentris tekib staatiline elektriline moment. Arvutatud tsentri seoseenergia on heas kooskõlas eksperimentaalsega. Leitakse samuti võre moonutus KCl-J-tsentri jaoks ja selle täissümmeetriliste võnkumiste keskmine sagedus.

N. KRISTOFFEL, V. SALOMATOV

#### CALCULATION OF THE LATTICE DISTORTION AND THE BINDING ENERGY OF THE KCl-Tl(J)<sup>1</sup>-CENTRE

The lattice distortion around the neighbouring substitutional impurities Tl<sup>+</sup> and J<sup>-</sup> in KCl is calculated. The Born—Mayer interaction energies are used. The impurity ions are repulsed and the other ions move off from them. The distortion around J<sup>-</sup> is particularly great. A static electrical momentum is created in the centre. The calculated binding energy of the centre is in good agreement with the experimental one. The lattice distortion and the mean frequency of totally symmetrical vibration modes in KCl-J-centre are also calculated.