

СВОЙСТВА РТУТЕПОДОБНЫХ ЦЕНТРОВ В ЦГК

Цель статьи – исходя из предпосылок теории, предполагающей в качестве основного взаимодействие оптических электронов ртутеподобного центра с неполносимметричными колебаниями окружения в однофонном 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

Usarov Abdikayum Sofarovich
Ph.D., associate professor,
Toichumamet uulu Raphael, graduate student
Osh State University,

PROPERTIES OF MERCURY-LIKE CENTRES IN ALKALI HALIDES

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 centres 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

1. Свойства модели. Ртутеподобные центры (РЦ) в ЦГК, характеризуются сильным электрон-фононным взаимодействием при достаточно сильном спин-орбитальном взаимодействии. Электрон-фононное взаимодействие приводит к значительному неполносимметричному искажению центра в определенном кристаллографическом направлении в процессе колебательной релаксации возбужденного состояния (эффект Яна-Теллера, ЭЯТ). Энергия взаимодействия σ_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 структурного 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).

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]

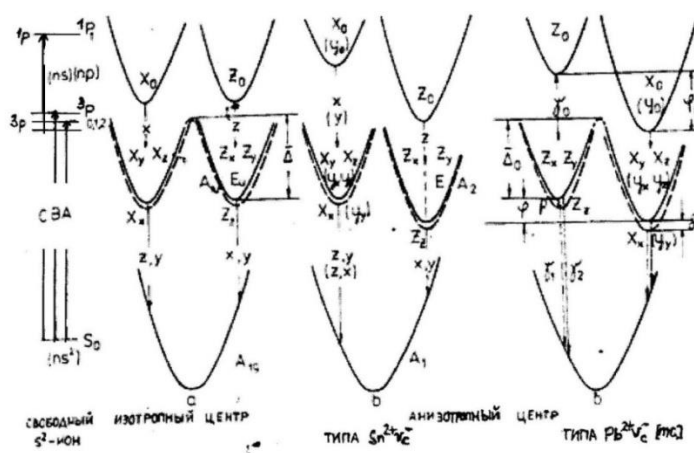


Рис.1. Потенциальные кривые основного и возбужденных триплетного и синглетного состояний ртутеподобных центров разных типов в ЦГК.

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

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

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

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 энергетическая эквивалентность нарушается из-за наличие 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 ху - как

[110]-центры (рис.2). Тогда энергия состояния $\frac{i}{\sqrt{2}}(|Y_x\rangle - |X_y\rangle)$ 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 состояние $\frac{i}{\sqrt{2}}(|Y_x\rangle - |X_y\rangle)$ в этом случае будет 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 .

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

Для описание процессов излучения Хижняков в [3] предложил новую модель, рассматривающую в качестве основного взаимодействие 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 ЦГК имеет почти вырожденные по спину ян-теллоровские минимумы тетраганальной (Т) и тригональной (Х) симметрии, возможность её существование которых была показано в работах [4,7]. С излучительными 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 тригональные минимумы с излучательными переходами из которых связаны C_T и C_X – полосы синглетного излучения.

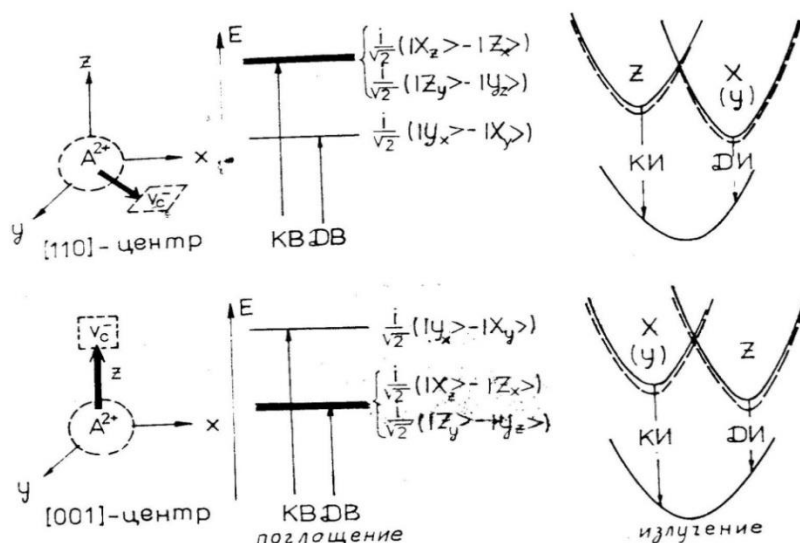


Рис.2. Схема расположения трех компонентов расщепления нерелаксированного и релаксированного триплетного возбужденного состояния анизотропных $A^{2+}v_c^-$ -центров типа [110] (а) и [001] (б). отмечены переходы, соответствующие коротковолновым и длинноволновым А-возбуждению (КВ и ДВ) и А-излучению (КИ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

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 анизотропных 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 Т- и Х- минимумов подобны (рис. 3). Все ян-теллоровские минимумы триплетного состояния трижды вырождения по спину (например $X_{x,y,z}$, $Y_{x,y,z}$, $Z_{x,y,z}$, где x, y, z - направления спиновой функции). СОВ приводит к частичному снятию этого вырождения: каждый триплетный минимум расщепляется 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 γ_2 и γ_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 Т- минимумов и E_g - в случае Х- минимумов), а также сверхтонким взаимодействием. Так как СОВ смешивает триплетные и синглетные состояние разных ориентаций, то излучательные переходы из минимумов триплетного состояния осуществляются в направлении, перпендикулярном как оси искажения, так и спину.

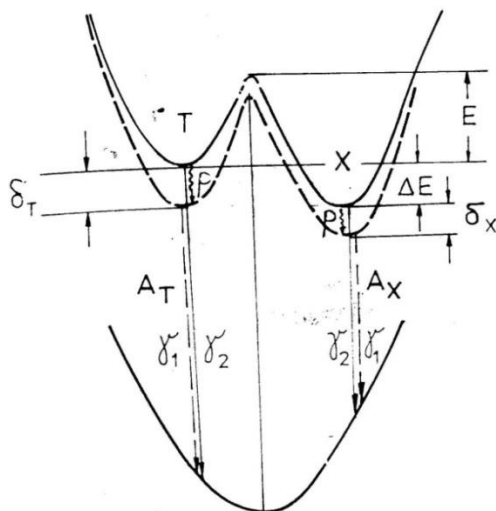


Рис.3. Схема расположения и некоторые параметры Т- и Х-минимумов ЭПАП триплетного возбужденного состояния ртутеподобных центров в ЩГК.
 Так X_y - и Y_x - минимумы излучают поз, Y_z - и Z_y – по x, Z_x – и X_z по y.

Из излучательных в метастабильный минимум той же ориентации (например, $X_y \rightarrow X_x, X_z \rightarrow X_x$) осуществляются безизлучательные переходы с вероятностью р. Вероятность обратных переходов $\text{rexp} - \delta/kT$. 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 кинетику 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 излучения, в кинетике затухания излучения, 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 (р) переходов, энергетическое расстояние между разными минимумами ($\delta, \varphi, \Delta E$) и энергетические барьеры ($\Delta_0, \bar{\Delta}_0, \bar{\Delta}, E$) 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]).

Заключение:

Таким образом, с учетом структурой 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 безизлучательных переходов, энергетических расстояний между разными минимумами и энергетических барьеров для термостимулированных переходов между ними, а также энергии активации для переориентаций дефекта ассоциированного с s^2 -ионом.

Авторы благодарны Зазубович С.Г. за постоянной интерес к работе и ценные советы.

Литература:

1. **Хижняков, В.В.** Адиабатическая поверхность и характеристики излучения примесных центров с двумя оптическими электронами. [Текст] Препринт F1-36. Тарту, 1975. -27с.
2. **Берсукер, И.Б.** Полингер В.З. Эффект Яна-теллера для Т- терма // [Текст] ЖЭТФ. -1974.-Т66, №6 – с. 2078-2091.
3. **Тринклер, М.Ф.** Золовкина И.С. К вопросу о природе длиноволновой А- полосы люминесценции в кристалле KI-Tl // [Текст] Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. техн. наук- -1975.-№4- с. 117-119.
4. **Зазубович, С.Г.** Расчет параметров триплетного возбужденного состояния ртутеподобных центров ЩГК// [Текст] / Нагирный В.П., Соовик Т.А. // Труды ИФ АН ЭССР.-1986.-Т.58.-С. 198-216.

5. **Нагирный, В.П.** Поляризованная люминесценция Pb^{2+} центров разной структуры в $KCl-PbCl_2$ // [Текст] труды ИФ АН ЭССР. 1984.- Т.55.-С.198-216.
6. Усаров А.С., Эгембердиев Ж., Эрнис к. Ч. Влияния дефекта на характеристики люминесценции кристаллов // Наука и новые технологии. Бишкек -2016. -№6. – С.3-7
7. **Hijnyakov, V.V.** Kristoffel N.N.,Jahn- Teller Mercury –like Impurities in Ionic Crystals || [Text] The DynamicalJahn- Tellez Effect in Lokalized Systems | Ed byYu. Pezlin and M. Vagnez. – Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: ElsevierSci. Publ. B.V., Norzh – Holland, 1984. - P.383-438.
8. **Hizhnyakov V.,** Zazubovich S., Soovik T. Kinetics and Temperature Dependences of Polarized Emmission Anisotropic Tin Centres in Alkali Halidess // [Text] Phys. Stat. Sol. (b) - 1974.-V.66, No.2.-e. 727-738.
9. **Bacci M.,** Coexistense of TetragonalWith Orthormobie or TrigonalJahn – Tellez Distjrtions in on O_h Complex: A. Plausible interpretation of Alkali-Halide Phosphors Luminescence // [Text] | Phyz / Ranfagni A., Fontana M.P., Viliani G. // Rev.- 1975.-v. B 11, No.8.-P. 3052-3059.
10. **Le Si Dang,** Jahn – Teller Effekt in on Orbital Triplet Coupled to Both E_g and T_{2g} Modes of Vibration:Experimental Evიდense For The Coexitence of Teyra’ ganal Minima [Text] // Romestain R., Mezle d’ Aubigne V., Fukuda A.// Phys. Rev. Lett.- 1977.- V.38, No. 26-P.1539-1543.
11. **Hizhnyakov V.,** Splitting of Excited States and the structure of $Sn^{2+}v_c^-$ Centres in Alkali Halides // [Text] / Zazubovich S. Vacancy- Indukceed // Phys. Stat. Sol. (b). - 1978 - V.86, No.2-P 733-739.
12. **Hizhnyakov V.** Effect of magnetic Field on the decay Kinetics and Polarization of the A_T Emmission of $KCl: Ga$ at 0.38 K // [Text] / Liidys G., Nagirnyi V., Soovik T., Zazubovich S. // Phys. Stat. Sol. (b).- 1983.- V. 120, No. 1.- P. 105-115.