548.0:53

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР «ИЗБРАННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА КРИСТАЛЛА» (Таллин, 21—26 сентября 1970 г.)

Институтом физики и астрономии Академии наук Эстонской ССР был проведен с 21 по 26 сентября 1970 г. в Таллине Международный семинар «Избранные проблемы теории примесного центра кристалла». В работе семинара принимало участие 158 человек из 13 стран, среди них 133 из СССР и 25 из зарубежных стран (Англии, Венгрии, Италии, Канады, Польши, США, Чехословакии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Франции и ФРГ).

На семинар было представлено 73 доклада, из них 10 докладов были обзорными.

На семинаре обсуждался следующий круг проблем:

1. Электронные состояния кристаллов с дефектами.
2. Динамика кристаллических решеток с дефектами.
3. Эффект Яна — Теллера и связанные проблемы.
4. Вторичное свечение примесных центров кристаллов.
5. Кооперативные явления.

Кроме названных вопросов, которым были посвящены заседания семинара, состоялись еще два коллоквиума «Мелкие примесные уровни» и «Некоторые вопросы эксперимента».

Характерной чертой семинара, во многом способствовавшей повышению интереса к докладам и оживлению дискуссий, было участие в его работе ряда советских и иностранных физиков-экспериментаторов, сделавших также несколько обзорных докладов.

1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ С ДЕФЕКТАМИ

В теории электронных состояний кристаллов с дефектами происходит разработка эффективных методов расчета, позволяющих получать количественные результаты для конкретных систем. В докладах и дискуссиях было также отмечено, что методы теории энергетических состояний кристаллов с дефектами могут оказаться весьма полезными в применении к различным системам, представляющим интерес в биологии.

Доклад К. Б. Толпыго (Донецк) содержал обзор развитой им теории примесного центра, учитывающей взаимодействие оптических электронов с фононами

и искажение электронных оболочек атомов кристалла при движении оптического электрона. В этой схеме удастся рассмотреть и электрон-фононное взаимодействие. Применение теории к F-центру дало хорошее согласие с опытом.

Подробный обзор метода модельного потенциала (вариант теории псевдопотенциала) применительно к примесным центрам был дан И. В. Абарениковым (Ленинград). Метод позволяет достаточно просто рассчитать характеристики электронных состояний центров. Однако остается весьма важная задача учета изменения конфигурации ядер (колебаний решетки) в этом методе. Пока рассчитываются лишь «статические» характеристики центров.

Метод функций Грина, получивший широкое распространение в динамике кристаллических решеток с дефектами, привлекается теперь также к расчету электронных состояний. Найдены условия возникновения локальных состояний различных симметрий около примеси замещения в KCl (Н. П. Кристофель, Г. С. Завт, Б. В. Шуличенко, Тарту).

П.-О. Лёвдин (Уппсала, Швеция) доложил о развитой им методике локализованных возмущений и приемах введения и рассмотрения волновых операторов и операторов реакции. Одно из существенных преимуществ подхода состоит в возможности достаточно легко находить верхние и нижние границы для собственных значений энергии.

Р. Эллиотт (Оксфорд, Англия) изложил теорию элементарных возбуждений в неупорядоченных системах и сообщил об оригинальных улучшениях ее, связанных с учетом корреляции (интерференции) рассеяния от различных центров. Эти эффекты оказываются существенными при высокой концентрации центров.

Об особенностях межзонного поглощения света в сильно легированных полупроводниках доложили Б. И. Шкловский и А. Л. Эфрос (Ленинград).

В теории центров с достраивающимися внутренними оболочками происходит интенсивное изучение эффектов, связанных с перекрыванием электронных плотностей иона металла и лигандов (Ф. Г. Анисимов, Р. С. Дагис и Ю. П. Нарушис, И. В. Батарунас, Вильнюс).

Ш. Н. Гифейсманом (Кишинев) был развит поляронный вариант теории двухзарядных примесных центров в ионных кристаллах.

Квантовомеханический расчет искажения решетки в примесном центре с детальным учетом микроструктуры кристалла был для редкоземельных центров Sm^{2+} и Tm^{2+} в CaF_2 проведен Л. К. Аминовым и Б. З. Малкиным (Казань).

2. ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК С ДЕФЕКТАМИ

Г. Бенедек (Милан, Италия) развил теорию локальной динамики около междоузельных дефектов. Был использован любопытный прием введения фиктивной подрешетки из междоузельных атомов, не взаимодействующих с окружением, в которой междоузельный (примесный) атом ведет себя как дефект замещения. Подобного рода центры могут часто обладать дипольным моментом, в частности это относится к системам типа KCl — Li, где малый примесный атом выходит из узла в междоузельное положение. Г. Бенедек проанализировал возможность возникновения сегнетоэлектрической поляризации в таких центрах. В. Лудвиг и Р. Циммерман (Дармштадт, ФРГ) развили динамику решеток типа вюрцита с дефектами. Она важна для интерпретации свойств широкого класса люминофоров и полупроводников типа ZnS. В. В. Брыксин и Ю. А. Фирсов (Ленинград) разработали метод, напоминающий метод эффективной массы в теории электронных состояний, позволяющий трактовать локальную динамику дефектов с избыточным электрическим зарядом. Показано, что в этом случае может возникнуть большое число локальных колебаний.

Доклад В. И. Пересады и В. П. Афанасьева (Харьков) посвящен развитию нового приближенного метода в задаче вычисления обусловленных дефектами поправок к термодинамическим функциям кристалла. В методе используется лишь информация о динамической матрице и матрице возмущения и асимптотических свойствах этих матриц.

Центральное место занимали доклады, посвященные эксперименту и теории фононного спектра возмущенной решетки, проявляющегося в различных физических процессах. Как правило, соответствующие теоретические задачи допускают обоснованные и достаточно точные количественные решения. Экспериментальное изучение структуры фононных крыльев в спектрах примесей позволяет в ряде случаев просто и эффективно получить информацию об особенностях фононного спектра чистого кристалла.

В обзорном докладе Л. А. Ребане (Тарту) рассматривались вибронные и ровибронные спектры молекулярных примесных ионов O_2^-, S_2^- и NO_2^- в щелочногалоидных кристаллах. Были определены параметры локальных колебаний молекулярных центров, рассмотрено вращательное (либрационное) движение иона NO_2^-

в поле кристалла. При интерпретации фононных крыльев в вибронных спектрах центров низкой симметрии оказалось важным учитывать взаимодействие с неполносимметричными кристаллическими колебаниями. Были исследованы также процессы релаксации возбужденных колебательных и вращательных состояний NO_2^- и получены значения соответствующих времен релаксации.

В докладе Т. Тимуска (Гамильтон, Канада) были приведены расчеты локальной динамики примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr и NaF для различных значений силовых постоянных центра. Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными по структуре фононных крыльев вибронных спектров Sm^+ в KCl и KBr и H^- в KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaF. Это позволило найти указанные силовые константы, хорошо объясняющие большое число деталей экспериментальных спектров. Найденные силовые константы использовались также для расчета формы ангармонических крыльев инфракрасных спектров ряда центров. Согласие с экспериментом хорошее.

В докладе Г. Бенедека, Е. Мулацци, Н. Терци (Милан, Италия) сделана попытка использовать единую теоретическую модель Tl^+-центра в щелочно-галоидном кристалле для расчета спектра комбинационного рассеяния, инфракрасного спектра, индуцированного примесью однофононного поглощения, и вибронного спектра. Выяснилось, что модель изотопического дефекта, которая была достаточна для описания спектра комбинационного рассеяния, плохо описывает спектр однофононного ИК поглощения. Была рассмотрена также модель, учитывающая изменение силовых постоянных взаимодействия с ближайшими, а также между первыми и четвертыми соседями и сдвиг положений равновесия при электронном переходе.

В. Брон (Бломингтон, США) исследовал точность различных моделей динамики ионных кристаллов (модель Кокрана — Каули, «дышащая» оболочечная модель и др.) путем сравнения рассчитанных фононных крыльев в вибронных спектрах Sm^{++} в кристаллах типа NaCl с результатами эксперимента. Было найдено, что в оболочечных моделях динамическая электронная поляризуемость завышена. Однако этот вывод нельзя считать окончательным из-за трудностей, возникающих при построении корректной модели примеси (трудность учета компенсирующей вакансии, дальнодействующих сил и т. д.).

Обычно в распоряжении исследователей имеются данные, полученные на основании процессов, обладающих дополняющими друг друга правилами отбора (ИК и электронно-колебательные спектры, спектры комбинационного рассеяния). Это позволяет охватить весь спектр фононных частот различных симметрий и предоставляет возможность дополнительной проверки правильности интерпретаций. Большую роль в пользу такой комплексности сыграло развитие методики комбинационного рассеяния применительно к изучению примесных центров.

Доклад М. Клейна (Урбана, США) был посвящен анализу спектров комбинационного рассеяния (КР) от центров H^- и D^- в кристаллах KBr и KJ, а также от центров Ag^+ и Cu^+ в NaCl. U-центры создают высокочастотное локальное колебание симметрии F_{1u}, которое активно в ИК спектре и не активно в спектре КР. Спектр КР получен от второй гармоники локального колебания, причем двухквантовый переход расщепляется. Это позволило вычислить ангармонические коэффициенты взаимодействия H^- с ближайшими соседями. В результате удалось с одними параметрами описать спектр КР и фононное крыло, сопровождающее ИК поглощение локальным колебанием U-центра.

Вторая часть доклада содержала анализ однофононного спектра КР кристалла NaCl центрами Ag^+ и Cu^+. Проведено сопоставление спектра КР и индуцированного примесью спектра однофононного поглощения (в области частот кристаллических колебаний) тех же кристаллов.

Д. Б. Фитчен (Итака, США) сообщил об экспериментах по резонансному КР примесями. Особенно интересным было наблюдение спектров вторичного свечения от F-центров в зависимости от частоты возбуждающей лазерной радиации и вычисления по спектру поперечного сечения рассеяния. В соответствии с теорией, развитой советскими теоретиками, наблюдалось увеличение сечения рассеяния от многофононных переходов по мере приближения частоты лазера к резонансной. Было замечено, что при приближении к резонансу становится трудным выделение из общего потока вторичного свечения его компонентов.

С. Порто (Лос-Анджелес, США) рассказал об использовании спектроскопии лазерного комбинационного рассеяния света в физике твердого тела.

О распространении теории комбинационного рассеяния дефектами кристалла на системы с упорядочением и применении соответствующей методики к исследованию фазовых переходов в аммонийно-галоидных кристаллах рассказал Р. Пик (Сакле, Франция).

Следует подчеркнуть, что для достижения согласия с экспериментом в теории необходимо рассматривать реалистичные и достаточно сложные модели динамики примесного центра. В первую очередь это касается учета колебаний различной симметрии и ангармонических эффектов, что было отражено в нескольких докладах.

М. А. Кривоглаз и И. П. Пинкевич (Киев) рассмотрели подробно влияние ангармонизма на спектральное распределение локальных и квазилокальных колебаний. Получены эффекты уширения и расщепления. А. А. Клочихин и А. В. Субашиев сообщили о роли ангармонических взаимодействий в случае дефектов, вносящих изменение силовых постоянных, а О. И. Спильд и В. В. Хижняков (Тарту) рассмотрели вероятность распада возбужденных уровней высокочастотных колебаний. Соответствующий механизм заключается в туннелировании между адиабатическими поверхностями кристаллических колебаний, относящихся к разным состояниям локального колебания с последующей изоэнергетической релаксацией по кристаллическим колебаниям. В работе В. М. Аграновича, Ю. Е. Лозовика, М. А. Мехтева (Москва) показано, что ангармонизм может приводить к возникновению локальных обертонов колебаний даже в условиях, когда основной обертон отсутствует.

Важно и взаимодействие дефектов между собой. И. П. Ипатова, А. А. Клочихин, А. В. Субашиев (Ленинград) и А. А. Марадудин (Ирвайн, США) рассмотрели проявления корреляций между центрами в неоднородной форме бесфононных линий.

Дж. Муггли (Цюрих, Швейцария) привел результаты расчета различного типа парных центров кислорода ($O_2^- - O_2^-$). Парные центры рассмотрены как взаимодействующие упругие диполи. Результаты расчета сопоставлялись с экспериментальными спектрами ЭПР от парных центров.

Вклад в теорию теплопроводности решеток с дефектами был сделан Г. С. Завтом и В. И. Алтуховым (Тарту). Авторам удалось получить общее выражение, связывающее коэффициент теплопроводности с функцией Грина неидеального кристалла, и провести расчеты конкретных систем.

Доклад Дж. Маркхема (Чикаго, США) проиллюстрировал достаточно хорошее состояние существующей теории широких сплошных электронно-колебательных полос в вибронных спектрах примесных центров.

В. Фаулер и Т. Мартин (Бетлехэм, США) рассмотрели задачу о снятии запретов колебаниями решетки с электронных переходов в примесях, учитывая реальный фононный спектр примесного кристалла. Исследовалась правомочность использования средней частоты данных фононов. Для систем типа NaCl — Ag было получено хорошее совпадение с опытом.

3. ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА И СВЯЗАННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

В теории оптических полос примесных центров для объяснения более тонких спектральных эффектов необходимо привлекать учет взаимодействия вырожденных электронных состояний с неполносимметричными колебаниями (эффект Яна — Теллера). Положение с экспериментальными данными было обрисовано на примере щелочно-галоидных кристаллов, активированных ионами, аналогами атома ртути, в докладе С. Г. Зазубович и Н. Е. Лущик (Тарту). Три теоретических доклада были посвящены вычислению контура полосы поглощения в условиях эффекта Яна — Теллера.

М. Вагнер (Штуттгарт, ФРГ) рассказал о попытке найти точное выражение для фурье-образа спектра поглощения в случае двукратно вырожденного возбужденного электронного состояния E-симметрии, взаимодействующего с двукратно вырожденным колебанием той же симметрии.

Доклад В. А. Лооритса и В. В. Хижнякова (Тарту) на семинаре был посвящен исследованию критериев применимости широко используемого в теории оптического эффекта Яна — Теллера полуклассического приближения. Был также предложен метод учета квантовых эффектов в этой задаче при сильном электрон-фононном взаимодействии. Было показано, что основным из них, как и в случае невырожденных электронных состояний, является появление асимметрии спектральной полосы.

В докладе Б. Г. Вехтера, Ю. Е. Перлина, Ю. Б. Розенфельда, В. З. Полингера и Б. С. Цукерблата (Кишенев) был проведен анализ формулы Вагнера. Было отмечено, что в некоторых случаях (сильное электрон-фононное взаимодействие) спектральное распределение, даваемое формулой Вагнера, является более точным, чем распределение полуклассического приближения. Был предложен также способ нахождения поправок к спектральному распределению, определяемому формулой Вагнера, основанный на методе моментов.

И. Б. Берсукер (Кишинев) доложил о более последовательном пути вычисления так называемого инверсионного расщепления в условиях динамического эффекта Яна — Теллера и его экспериментальных проявлениях.

Следует отметить, что на семинаре был затронут лишь очень небольшой круг вопросов, связанных с эффектом Яна — Теллера. Должному развитию теории здесь мешает недостаточный объем экспериментальных исследований.

Подробный обзор теории оптических спектров молекулярных кристаллов с примесными центрами был дан Э. И. Рашбой (Москва), а согласие теории и эксперимента продемонстрировано в докладе Е. Ф. Шеки (Москва).

В работе М. А. Кривоглаза (Киев) и Г. Ф. Левенсона (Рига) было показано, что в спектрах примесных центров в магнитных кристаллах возникают интересные особенности, обусловленные спин-электронной связью. Эффекты спин-электронного взаимодействия качественно отличаются от эффектов электрон-фононного взаимодействия. Авторами были исследованы форма и температурная зависимость спектров в случаях сильного и слабого спин-электронного взаимодействия. В частности, было установлено существование своеобразного нелоренцовского уширения безмагнонной линии в случае слабого спин-электронного взаимодействия.

П. Хаутоярви и П. Яухо (Хельсинки, Финляндия) доложили о наблюдении аннигиляции позитронов в центрах окраски щелочно-галоидных кристаллов.

Недавно экспериментально была найдена нелинейная зависимость электропроводности металлов с примесями от концентрации последних. Объяснение этому интересному явлению было дано Ю. М. Каганом (Москва) на основе эффектов квантовомеханической интерференции двух различных механизмов рассеяния (рассеяние на фононах и рассеяние на атомах примеси).

Ю. А. Изюмов и М. В. Медведев (Свердловск) рассмотрели магнитный полярон в ферромагнитном кристалле, а Л. С. Кукушкин (Харьков) — спектр электрона в потенциальной яме при наличии сильного магнитного поля.

4. ВТОРИЧНОЕ СВЕЧЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛОВ

Общим подходом к рассмотрению процессов рассеяния света, люминесценции, температурного тушения и т. д. является рассмотрение их как компонентов единого потока света при оптическом возбуждении центра — потока вторичного свечения. Такой подход указывает также общие условия, при которых вообще возможна классификация вторичного свечения на такие отдельные процессы, как рассеяние (рэлеевское и комбинационное), обычная и горячая люминесценция. Обзор разработок этого направления применительно к примесным центрам был дан В. В. Хижняковым (Тарту). Применение такой теории к изучению поляризации люминесценции активаторных центров было дано в докладе И. Ю. Техвер и В. В. Хижнякова (Тарту). Интересные экспериментальные результаты изучения вторичного свечения кристаллов CdS при возбуждении в экситонной полосе были получены Е. Ф. Гроссом, С. А. Пермогоровым и В. В. Травниковым (Ленинград). Наблюдались горячая люминесценция и резонансное комбинационное рассеяние.

Если возбуждающая световая волна интенсивна (лазерное возбуждение), возникают дополнительные оптические эффекты (Е. Д. Трифонов, А. С. Трошин, Д. Ф. Смирнов, Ленинград). В подходе вторичного свечения оказывается также возможным по новому сформулировать задачу о безызлучательных переходах, как о тушении вторичного свечения кристалла (Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман, Ленинград), а также о безызлучательном переносе энергии между центрами (Ш. П. Куджмаускас, И. В. Батарунас, Вильнюс).

В работе О. И. Сильда (Тарту) рассматривался вопрос распада возбужденного вращательного состояния молекулы NO_2^- в щелочно-галоидном кристалле. Наблюдаемый в эксперименте медленный распад в KCl объясняется малой плотностью фононов, с которыми по правилам отбора взаимодействуют вращательные переходы.

5. КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Обстоятельный обзор П. П. Феофилова (Ленинград) был посвящен новому и представляющему значительный интерес кругу явлений — кооперативным явлениям. В экспериментах докладчика и его сотрудников было показано, что энергия, запасенная в кристалле в виде электронного возбуждения двух пространственно-разделенных примесных редкоземельных ионов, может затем концентрироваться на одном из них в виде высокоэнергетического электронного возбуждения. В основе механизма передачи лежит миграция энергии по примесям. Указанное явление, а также ряд других явлений суммирования, вычитания и комбинирования энергий возбужденных состояний различных примесных ионов имеют место между ионами как одного сорта, так и разных сортов. Докладчик высказал мысль, что кооперативные явления играют существенную роль в фотографических процессах и в фотосинтезе (обнаружено суммирование энергии возбуждения также в зеленых листьях и растворах хлорофилла: при возбуждении красным светом наблюдено (сверхслабое) синее свечение).

Е. Д. Трифонов, В. Л. Шехтман (Ленинград) и В. А. Коварский, Е. Ю. Перлин, Н. Ф. Перельман (Кишинев) доложили о теоретических изысканиях в этом направлении.

На семинаре работали параллельно два коллоквиума. Первый из них был посвящен докладам по мелким примесным уровням. В докладе М. Суфчинского (Варшава, Польша) с соавторами приводились результаты вариационного расчета энергий основного состояния и сил осциллятора связанного на донорных уровнях экситона в зависимости от отношения эффективных масс электрона и дырки. В частности, было показано, что сила осциллятора связанного экситона на несколько порядков превышает силу осциллятора свободного экситона. А. Г. Чебан с соавторами (Кишинев) учитывал в теории мелких доноров отклонение потенциала примеси от кулоновского на малых расстояниях и рассчитал поправки к энергии основного состояния ряда доноров в Si и Ge; рассматривалась возможность орбитирования и образования резонансных состояний в поле изотропного примесного центра. Расчету энергий основного состояния мелких доноров Sb и Bi в кремнии, используя модифицированный потенциал, был также посвящен доклад Т. Вереша (Будапешт, Венгрия), Л. В. Котовой и Е. В. Галактионова (Ленинград), А. А. Березин (Ленинград) обсуждал вопрос об асимптотически удовлетворительных волновых функциях внешнего электрона отрицательно заряженного центра окраски.

Второй коллоквиум был посвящен некоторым вопросам эксперимента. Э. Суонинен (Турку, Финляндия) рассказал о сконструированных оригинальных электронных спектрографах с приставками, применительно к исследованиям по физике твердого тела. А. Богун (Прага, Чехословакия) и В. Хови (Турку, Финлянция) доложили о решении некоторых вопросов, связанных с определением моделей примесных центров.

К. Ребане, О. Сильд