

УДК 535.37

©1993

## КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ОСТОВНОЙ ДЫРКИ И КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛЕ KCl-Cs

А.Б.Соболев

Приведены расчеты электронной структуры кристалла KCl, активизированного Cs кластерным методом рассеянных волн в приближении внедренного кластера с учетом коррекции самовзаимодействия. На основе анализа полученных одноэлектронных диаграмм интерпретирован факт наличия в спектрах кросс-люминесценции для кристалла KCl+Cs одного максимума в отличие от спектров кросс-люминесценции идеальных кристаллов CsCl и CsBr, в которых их наблюдается два.

Интерпретация спектров собственной люминесценции ((КРЛ) по терминологии [1] или остовно-валентных переходов (ОВП) по определению [2]), возникающей при электронном возбуждении в некоторых неактивизированных щелочно-галогидных кристаллах, осуществляется обычно на основе зонной структуры кристаллов.

Однако образование дырочного состояния в остовной зоне ведет к нарушению трансляционной инвариантности исходного кристалла и, следовательно, делает зонный подход трудноприменимым к изучению данного процесса [3]. Задача количественного описания КРЛ в активизированных кристаллах, по-видимому, в принципе не может быть осуществлена методами зонной теории.

В то же время примесная КРЛ имеет ряд особенностей по сравнению с КРЛ в идеальных кристаллах. В частности, в отличие от спектра КРЛ в кристалле CsCl в спектре примесного иона Cs в кристалле KCl проявляется один доминирующий максимум, совпадающий по форме и энергетическому положению с низкоэнергетическим максимумом спектра в кристалле CsCl [2,4].

В работе [5] предложен метод расчета электронной структуры кластеров при наличии дырки в остовной зоне в рамках функционала локальной плотности, который при использовании в изучении излучательных переходов между валентной и остовной зонами в кристаллах CsCl и CsBr позволил получить хорошее согласие с экспериментальными данными. Принципиальным моментом в предложенном подходе была форма использования коррекции самовзаимодействия (СВК) и учета ионной релаксации при описании в расчетах дырочного и заполненных состояний [4,5].

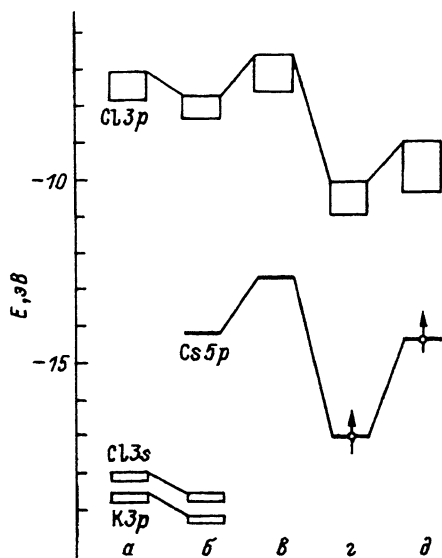


Рис. 1. Одноэлектронные диаграммы кластеров, моделирующих кристалл KCl-Cs в приближении ВК.

Кластеры: а —  $[K_{13}Cl_{14}]$ , б —  $[CsCl_6K_{12}Cl_8]$ , в —  $[CsCl_6]$  ФЛП, г —  $[CsCl_6]$  ФЛП-СВК, д —  $[CsCl_6]$  ФЛП-СВК при учете ионной релаксации.

Целью данной работы является расчет электронной структуры кластеров, моделирующих остовную дырку, участвующую в процессе КРЛ в кристалле KCl-Cs. Для решения поставленной задачи в работе была использована оригинальная версия самосогласованного метода рассеянных волн [6]. Модель кристаллического кластера использовалась для описания свойств идеальных кристаллов KCl [7], а модель внедренного кластера — для описания кристалла с примесью Cs, замещающего ион K [8-10].

Для расчета примеси Cs в кристалле KCl центральный ион K в кластерах  $[KCl_6]$  и  $[K_{13}Cl_{14}]$ , моделирующих идеальный кристалл KCl, замещался на ион Cs.

На рис. 1 приведены одноэлектронные энергетические диаграммы для кластеров  $[CsCl_6]$  и  $[CsCl_6K_{12}Cl_8]$ , внедренных в кристалл KCl. В рамках схемы учета СВК, использованной в [5] для кристаллов CsCl и CsBr, были проведены расчеты остовной дырки для кластера  $[CsCl]$ . Полученные одноэлектронные диаграммы приведены на рис. 2. Результаты показы-

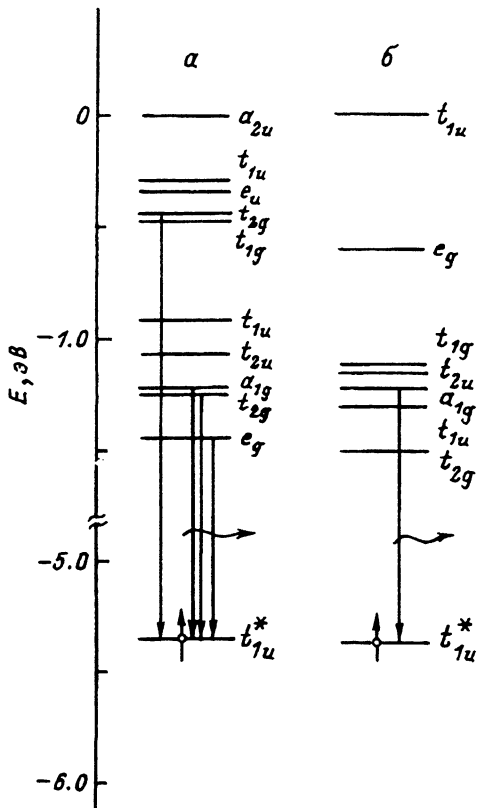


Рис. 2. Одноэлектронные диаграммы для валентной зоны при наличии дырки в Cs 5p-зоне в приближении ВК. Кристаллы: а — CsCl, б — KCl-Cs.

вают, что так же, как и в случае кластеров  $[CsCl_8]$ ,  $[CsBr_8]$ , для одноэлектронной диаграммы кластера  $[CsCl_6]$  характерно деление всех состояний валентной зоны на две группы. А именно на низкоэнергетическую группу ( $t_{2g}, t_{1u}, a_{1g}, t_{2u}, t_{1g}$ ), имеющую более делокализованный характер (вклад области II более 10%), и более высокоэнергетическую группу состояний ( $e_g, t_{1u}$ ) (вклад области II менее 10%). Анализ парциальных вкладов в рассчитанные МО показывает, что в данном случае ненулевой вклад иона Cs (*s*-типа) имеется только в единственное состояние  $a_{1g}$  валентной зоны. Этот результат принципиально отличается от аналогичных данных по расчету парциальных вкладов в МО кластеров  $[CsCl_8]$  и  $[CsBr_8]$  (см. табл.2 из [5]) для кристаллов CsCl, CsBr.

По-видимому, этот результат есть следствие, с одной стороны, разной симметрии окружения атома Cs (кубической в CsCl и октаэдрической в KCl), а с другой — отличия величины маделунговского вклада в позиции катиона в кристаллах CsCl и KCl. Тогда очевидно, что матричный элемент перехода на дырочное состояние  $t_{1u}^*$  в дипольном приближении будет отличен от нуля только для состояния  $a_{1g}$ . Следовательно, в теоретическом спектре КРЛ должен проявляться один максимум, связанный с переходами из низкоэнергетической группы состояний на дырочное состояние примеси Cs. Энергетическое положение состояния  $a_{1g}$  относительно дырочного состояния  $t_{1u}^*$  составляет  $-4.12$  эВ, что очень близко к положению максимума в спектре КРЛ кристалла KCl-Cs —  $4.5$  эВ [4].

Обсудим вопрос о влиянии увеличения размера кластера на полученный результат, в частности на форму спектра КРЛ. Результаты расчетов энергетического спектра кластера  $[CsCl_6K_{12}Cl_8]$  показывают, что в низкоэнергетическую область спектра Cl 3p-зоны входят два состояния  $a_{1g}$  с ненулевым вкладом состояний *s*-типа центрального иона Cs, в то же время как в высокоэнергетической области ВЗ состояний с ненулевым вкладом ни *s*-типа, ни *d*-типа центрального иона Cs не возникает. Следовательно, расчетная форма спектра КРЛ примеси Cs в кристалле KCl при переходе от кластера  $[CsCl_6]$  к  $[CsCl_6K_{12}Cl_8]$  в дипольном приближении не изменится.

Полученные результаты согласуются с аргументацией [2] и позволяют сделать вывод о локальной природе процесса КРЛ как в примесных, так и идеальных кристаллах и о преобладающем влиянии ближайшего окружения на форму спектра КРЛ.

Автор благодарит И.Ф. Бикметова за помощь в проведении численных расчетов.

### Список литературы

- [1] Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсон Я.Ф. // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 6. С. 1100–1102.
- [2] Родный П.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 1975–1998.
- [3] Немошкаленко В.В., Кучеренко Ю.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Киев: Наукова думка, 1986. С. 295.
- [4] Волошинский А.С., Михайлик В.Б., Сыротюк С.В. и др. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1916–1918.
- [5] Бикметов И.Ф., Соболев А.Б., Валбис Я.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3039–3047.
- [6] Johnson K.H. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. P. 143–185.
- [7] Бикметов И.Ф., Соболев А.Б. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3600–3603.

- [8] Brescansin L.M., Ferreira L. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 8. P. 3415–3421.
- [9] Lobatch V.A., Sobolev A.B., Rubin I.R., // Phys. Stat. Sol. B. 1990. V. 159. № 2. P. 111–119.
- [10] Соболев А.Б., Вараксин А.Н., Кеда О.А. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3600–3603.

Уральский политехнический институт  
им. С.М.Кирова  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
8 апреля 1993г.

---