

УДК 535.370

©1994

КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ОСТОВНО-ВАЛЕНТНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*А.С.Волошиновский, В.Б.Мизайлик, П.А.Родный, С.В.Сыротюк,
А.П.Шпак, А.Н.Яресько*

Самосогласованным нерелятивистским методом X_α -рассеянных волн рассчитана электронная структура молекулярного кластера $[CsCl_n]$ ($n = 6, 8, 12$). Полученные результаты использованы для моделирования плотности состояний и спектров остожно-валентной люминесценции. Форма спектров остожно-валентной люминесценции существенно зависит от анионного окружения иона Cs и определяется плотностью s - и d -состояний Cs в валентной зоне.

В начале исследования остожно-валентной люминесценции (ОВЛ) основные усилия были направлены на доказательство природы явления как излучательных переходов между анионной валентной зоной и ближайшей катионной остожной зоной. Решение этого вопроса осуществлялось в рамках зонного подхода. Предполагалось, что ОВЛ отображает такие параметры структуры валентной зоны, как ее ширину и плотность электронных состояний. Взаимосвязь между шириной спектров ОВЛ и шириной валентной зоны удалось убедительно продемонстрировать по характеру изменения спектров ОВЛ при переходе от щелочно-галогидных кристаллов к кристаллам типа ABX_3 ($CsCaCl_3$, $CsMgCl_3$, $CsCaBr_3$ и др.) $[1-3]$. В последних увеличение числа галогидов в элементарной ячейке увеличивает ширину валентной зоны и соответственно ширину спектров ОВЛ. Однако провести сравнение спектров ОВЛ и структуры валентной зоны, непосредственно измеряемой методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, не удавалось из-за сравнительно низкой разрешающей способности последней.

Более полное понимание природы ОВЛ возможно на основании квантово-механических расчетов. Однако проведение таких расчетов в рамках зонного подхода оказалось затруднительным не только в силу математических трудностей, но и в связи с природой самого явления. Поэтому все проведенные на настоящее время расчеты выполнены в различных видах кластерных приближений. В первой такой работе $[4]$ получено удовлетворительное согласие между формой спектра ОВЛ и плотностью состояний валентной зоны в кристалле BaF_2 . Впоследствии в кластерном приближении ЛКАО было получено хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных спектров ОВЛ в BaF_2 $[5]$. Более тонкое понимание природы остожно-валентных излучательных переходов получено в рамках кластерного расчета методом рассеянных волн с X_α -приближением для кристаллов $CsCl$, $CsBr$ и $KCl-Cs$ $[6,7]$.

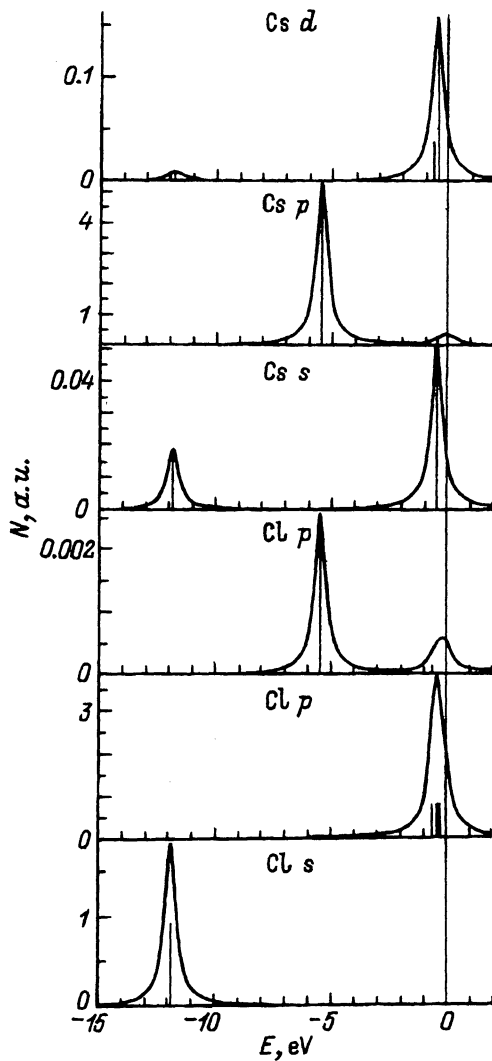


Рис. 1. Парциальные плотности s -, p - и d -состояний ионов Cs^+ и Cl^- для кластера $[\text{CsCl}_6]$.

Обоснованность применения кластерного подхода к расчетам спектров ОВЛ получена в экспериментальных работах [8-11], где установлена взаимосвязь между характером спектра ОВЛ и симметрией ближайшего анионного окружения активного в ОВЛ катиона. Выводы работ [7,9,11] позволили целенаправленно использовать кластерный подход для моделирования излучательных основно-валентных переходов в широкощелевых кристаллах и более детального выяснения природы этих переходов.

В настоящей работе для моделирования влияния ближайшего анионного окружения на электронную структуру и спектры ОВЛ использовался метод X_α -рассеянных волн [12-14]. Были рассчитаны молеку-

лярные кластеры типа $[\text{CsCl}_n]$ ($n = 6, 8, 12$) с ионом Cs_n в центре кластера. Кластеры с координационным числом $n = 6$ моделируют фрагмент структуры типа NaCl , $n = 8$ — структуру типа CsCl и $n = 12$ — анионное окружение иона Cs^+ в кристаллах со структурой перовскита. Радиусы МТ-сфер выбирались из условия касания и минимизации броска одноэлектронного потенциала. Радиус внешней сферы выбирался из условия ее касания с МТ-сферами ионов Cl . Расстояние $\text{Cs}-\text{Cl}$ принималось равным 0.32 nm , что отвечает расстоянию катион-анион в кристалле KCl . В отличие от кристаллического кластера или внедренного кластера [7,8] в приближении молекулярного кластера влияние кристаллического окружения кластера не учитывалось.

Результаты расчета парциальных плотностей s -, p - и d -состояний ионов Cs и Cl для кластера $[\text{CsCl}_6]$ в валентной зоне ($3p\text{Cl}^-$) и в ближайших остоновых $5p\text{Cs}^+$ - и $3s\text{Cl}^-$ -зонах приведены на рис. 1. Кривые получены размытием энергетических уровней в кластера (вертикальные линии) гауссианами с $\sigma = 0.3 \text{ eV}$. Высота вертикальных линий соответствует плотности данных электронных состояний в сферах Cs и Cl (квадраты модулей коэффициентов разложения волновых функций в кластере). Основной вклад в плотность состояний валентной зоны вносят p -состояния Cl^- , а доля d -состояний пренебрежимо мала. Особенно важным для понимания природы излучательных остоново-валентных переходов является наличие вклада состояний s - и d -типа иона Cs^+ в полную плотность состояний в валентной зоне. Эти вклады наблюдаются и в кластерах с $n = 8, 12$. Ближайшая остоновая зона формируется $5p$ -состояниями Cs^+ , центрированными на 5.5 eV ниже потолка валентной зоны. Максимум плотности остоновой $3s\text{Cl}^-$ -зоны расположен около 12 eV .

Увеличение числа галоидов в кластерах $[\text{CsCl}_8]$ и $[\text{CsCl}_{12}]$ приводит к усложнению перекрытия волновых функций и дополнительному расщеплению энергетических p -уровней Cl^- в валентной зоне и соответственно увеличению ее ширины. Парциальные вклады p -состояний Cl^- ; s - и d -состояний Cs^+ для различных кластеров

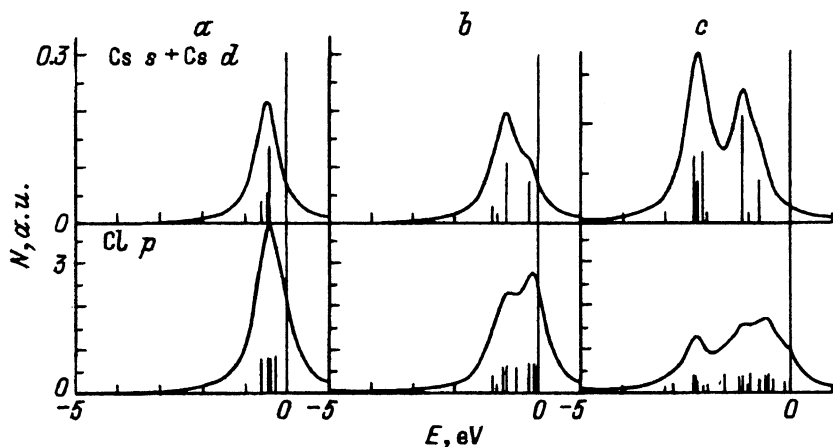


Рис. 2. Парциальные вклады p -состояний Cl^- и $(s+d)$ -состояний Cs^+ для кластеров $[\text{CsCl}_6]$ (а), $[\text{CsCl}_8]$ (б) и $[\text{CsCl}_{12}]$ (с).

приведены на рис. 2. Так как плотность p -состояний Cl^- на порядок больше таковой для s - и d -состояний Cs^+ , то структура валентной зоны в основном определяется $3p$ -состояниями Cl^- . Поэтому форма фотоэлектронных спектров будет отображать структуру p -состояний Cl^- . Зондирование же плотности s - и d -состояний Cs^+ в валентной зоне возможно при исследовании рентгеновских эмиссионных спектров, обусловленных переходами на глубокие остовные состояния p -типа. Такие переходы в рентгеновской области известны [15] как перекрестные переходы между валентной зоной аниона и остовой зоной катиона. Однако непосредственное сравнение остовно-валентных рентгеновских эмиссионных спектров с результатами теоретических расчетов и тем самым выяснение их природы затруднены из-за малой разрешающей способности экспериментальных методов. В этом отношении уникальные возможности сравнения теории с экспериментом предоставляют излучательные остовно-валентные переходы, попадающие в оптический диапазон, где возможно применение методов измерения с высоким разрешением. Однако микроскопическая картина переходов, участвующих в ОВЛ, не может быть сведена к, казалось бы, аналогичным излучательным остовно-валентным переходам в рентгеновском диапазоне. В случае ОВЛ остовная дырка находится в достаточно широкой энергетической зоне и поэтому может отличаться своей подвижностью от дырки на глубоких остовных уровнях. Это отличие приводит к 1) электрон-дырочной рекомбинации еще до «всплытия» дырки в вершину верхней остовой зоны [15], 2) миграции дырки по кристаллу или ее взаимодействию с другими возбуждениями [16]. Последнее, правда, будет сказываться на временных параметрах ОВЛ.

Спектры излучательных остовно-валентных переходов рассчитывались в дипольном приближении как переходы между s - и d -состояниями Cs^+ в валентной зоне и p -состояниями дырки в $5p\text{Cs}^+$ -остове. Учет влияния дырочных состояний на энергию переходов и электронную релаксацию проводился в рамках формализма переходного состояния [12], при этом заселенность начального и конечного состояний изменялась соответственно на половину заряда электрона. Вероятности переходов рассчитывались в локализованном одноцентровом приближении между волновыми функциями, локализованными в сферах Cs^+ . Расчетный спектр ОВЛ представлен на рис. 3. Здесь приведены также энергетические положения и относительные интенсивности (вертикальные линии) излучательных переходов. Форма спектров ОВЛ получена размытием энергетических уровней гауссианами с $\sigma = 0.3 \text{ eV}$. В случае $n = 6$ разрешенные переходы формируют полосу излучения преимущественно с одним максимумом. Для $n = 8$ дипольные переходы группируются в полосу в двумя основными максимумами. Более сложная форма спектра реализуется для $n = 12$. Сравнение формы рассчитанных спектров с экспериментальными для кристаллов с различной координацией [8-10, 17] дает хорошее согласие.

Данные расчеты позволяют сопоставить рентгеновские фотоэлектронные спектры, рентгеновские эмиссионные спектры и спектры ОВЛ. В случае остовой катионной зоны p -симметрии и валентной зоны p -типа спектры ОВЛ отображают плотности s - и d -состояний Cs^+ в валентной зоне кристалла. В этом отношении они близки к известным остовно-валентным рентгеновским эмиссионным спектрам; в

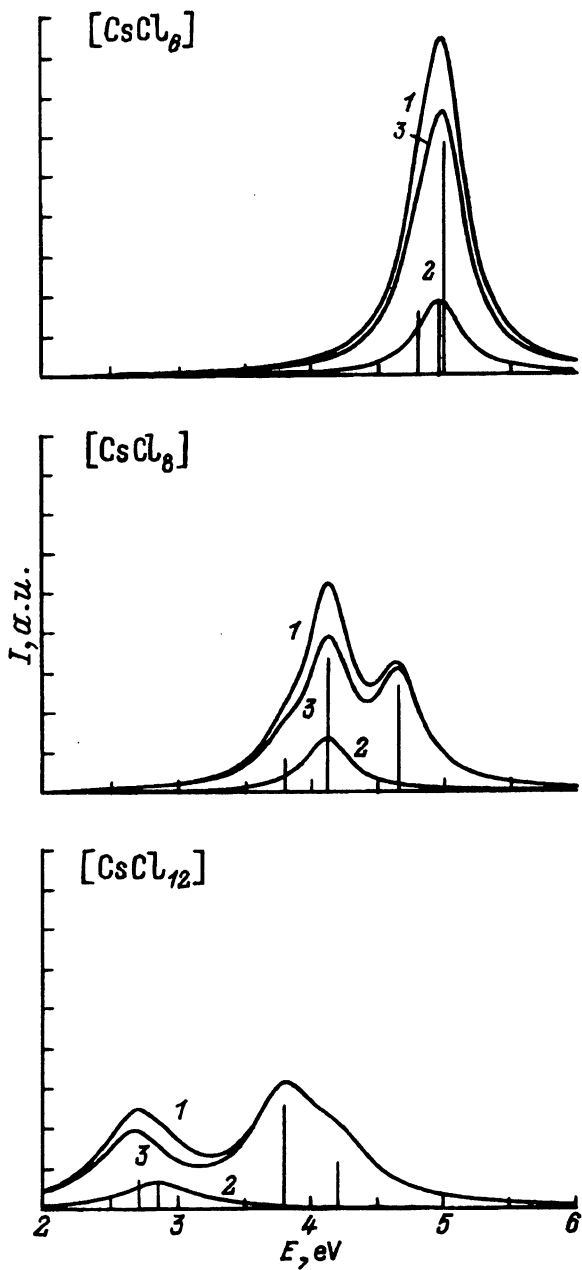


Рис. 3. Расчетные спектры остовно-валентной люминесценции (1) для кластеров $[\text{CsCl}_n]$; вклады в спектры от переходов на s (2)- и d -состояния(3) Cs^+ .

сравнении же с фотоэлектронными спектрами можно говорить только об определенном сходстве, но не о деталях структуры.

Проведенные исследования подтверждают квазимолекулярную модель ОВЛ как излучательных переходов, обусловленных ненулевой плотностью *s*- и *d*-состояний Cs в валентной зоне кристаллов.

Список литературы

- [1] Мельчаков Е.Н., Родный П.А., Рыбаков Б.В., Смаков А.Я., Терехин М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 276-278.
- [2] Антоняк О.Т., Волошиновский А.С., Пашук И.П., Пидзырайло Н.С., Родный П.А. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 5. С. 1035-1037.
- [3] Волошиновский А.С., Михайлик В.Б., Пидзырайло С.Н., Родный П.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 608-613.
- [4] Ермаков Л.К., Родный П.А., Старостин Н.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2542-2545.
- [5] Andriessen J., Dorenbos P., van Eijk C.W.E. // Molec. Phys. 1991. V. 74. N 3. P. 535-544.
- [6] Бикметов И.Ф., Соболев А.Б., Валбис Я.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3039-3047.
- [7] Соболев А.Б. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 8. С. 2235-2238.
- [8] Волошиновский А.С., Михайлик В.Б., Сыротюк С.В., Родный П.А. // ФТТ. Т. 34. № 6. С. 1916-1918.
- [9] Voloshinovskii A.S., Mikhailik V.B., Rodnyi P.A., Syrotyuk S.V., // Phys. Stat. Sol. b. 1992. V. 173. P. 739.
- [10] Волошиновский А.С., Михайлик В.Б., Родный П.А. // Укр. физ. журн. 1992. Т. 36. № 8. С. 1152-1162.
- [11] Родный П.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 1975-1998.
- [12] Слетер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 658 с.
- [13] Slater J.C., Johnson K.H. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 3. P. 844-853.
- [14] Green T.A., Jennison D.R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 8. P. 4246-4249.
- [15] Кикас А., Эланго М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3071-3075.
- [16] Родный П.А., Волошиновский А.С., Михайлик В.Б. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 2. С. 395-398.
- [17] Волошиновский А.С., Дмитриев А.Г., Михайлик В.Б., Родный П.А. // ФТТ. 1992. Т. 32. № 12. С. 3110-3113.

Санкт-Петербургский государственный
технический университет
Львовский государственный
университет им. И.Франко

Поступило в Редакцию
27 декабря 1993 г.