

УДК 548.0 : 535.01

© 1991

РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ И ВЕРОЯТНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ BaF_2 , SrF_2 и CaF_2

Л. К. Ермаков, П. А. Родный, Н. В. Старостин

В кластерном приближении рассчитаны плотности состояний в заполненных зонах кристаллов типа флюорита. Проведено сравнение с экспериментальными данными и показано, что метод непрерывной дроби в применении к ионным кристаллам дает хорошие результаты. Кластерная оценка вероятности излучательных остожно-валентных переходов во фториде бария также согласуется с экспериментом.

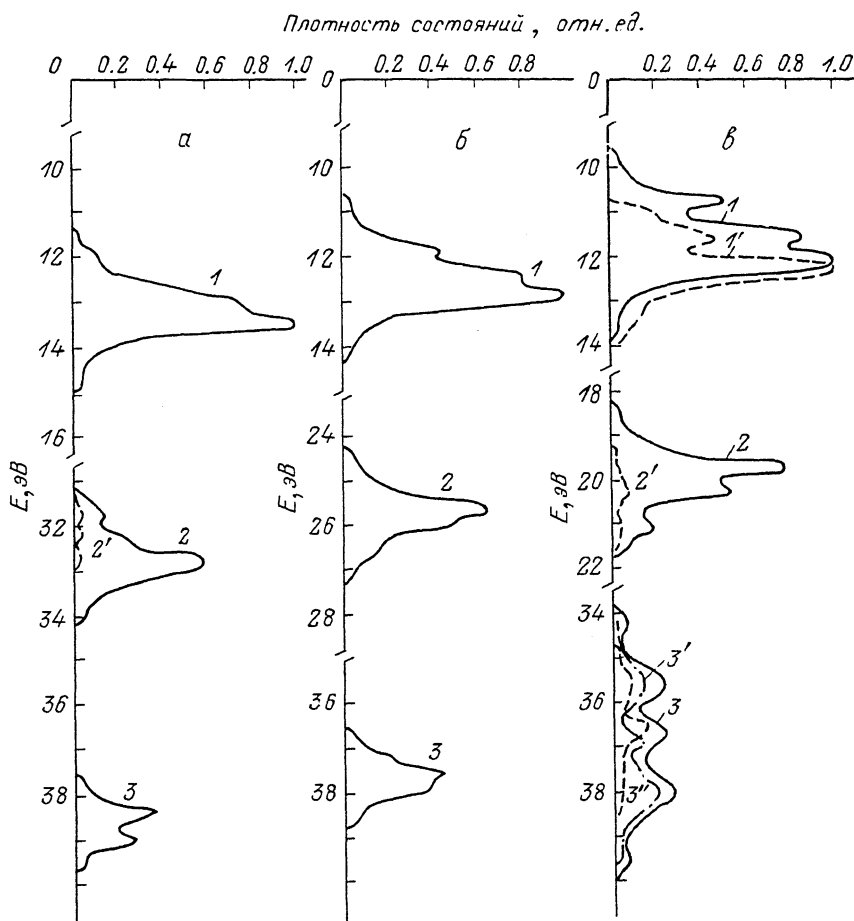
В гомологическом ряду щелочноземельных фторидов особое место занимает кристалл BaF_2 . Наиболее важная особенность зонных характеристик фторида бария заключается в том, что энергетическая щель E_{g2} между верхними заполненными зонами, за которые ответственны $2pF^-$ и $5p\text{Ba}^{2+}$ состояния, меньше, чем основная (верхняя) энергетическая щель E_{g1} между валентной зоной и зоной проводимости кристалла. Именно это обстоятельство позволило впервые наблюдать в BaF_2 новый вид оптической флуоресценции, связанной с остожно-валентными переходами типа $5p\text{Ba}^{3+} \rightarrow 2pF^-$ [1, 2]. Для кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 наряду с расчетами структуры зон [3-5] весьма эффективным оказывается кластерный подход [6], в рамках которого можно определить как положение уровней энергии и соответствующую плотность состояний, так и интенсивность оптических переходов.

В настоящей работе проведены расчеты плотности состояний в кристаллах BaF_2 , SrF_2 и CaF_2 в кластерном приближении методом разложения функции Грина в непрерывную дробь. Этот метод, дающий хорошие результаты в случае ковалентных соединений [7, 8], применительно к ионным кристаллам нуждается в модификации главным образом за счет существенного уточнения диагональных параметров — потенциалов ионизации (учет потенциалов Маделунга и поляризационных энергий) [3, 9]. Основное преимущество метода непрерывной дроби — возможность непосредственного получения плотности состояний без интегрирования по зоне Бриллюэна. Для моделирования кристалла использовался кластер из 21 атома (две координационные сферы и атом в центре). Для построения функции Грина применялся полуэмпирический гамильтониан в базисе ЛКАО, недиагональные матричные элементы определялись в простейшем приближении Вольфегерга—Гельмгольца. Расчеты проводились на компьютере 1ВМРС/АТ.

На рисунке приведены результаты расчетов плотности состояний в заполненных зонах кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . Основным источником экспериментальных данных о распределении плотности состояний электронов служат спектры фото- и рентгеноэлектронной эмиссии, измерение которых для ионных соединений является сложной задачей [10]. Полученные расчетные значения плотности состояний (см. рисунок) соответствуют имеющимся немногочисленным фотоэмиссионным данным для щелочно-

земельных фторидов [10-12].¹ Энергетические параметры кристаллов (ширина и глубина залегания зон) также согласуются (см. таблицу) с эмиссионными [11, 12] и оптическими [13] данными.

Из результатов расчетов следует, что в образовании валентных зон кристаллов участвуют главным образом $2p$ -орбитали фтора. Верхняя остоновая зона (кривые 2) создана преимущественно np -состояниями катиона с небольшим участием других орбиталей (кривые 2). За более глубокую (вторую) остоновую зону в CaF_2 и SrF_2 ответственны $2s$ -орбитали фтора. В BaF_2



Плотности состояний в валентной (1), верхней остоновой (2) и «второй» остоновой (3) зонах кристаллов CaF_2 (а), SrF_2 (б), BaF_2 (в).

Вклады орбиталей: а — $2s\text{F}^-$ ($2'$); б — $2p\text{F}^-$ ($2'$), $2s\text{F}^-$ ($3'$) и $5s\text{Ba}^{2+}$ ($3''$). Спектр люминесценции BaF_2 ($1'$), обусловленной остовно-валентными переходами (началом отсчета энергии фотонов служит верх остоновой зоны).

реализуется редкий случай: близкое энергетическое положение $2s$ -орбиталей фтора (кривая $3'$) и $5s$ -орбиталей бария (кривая $3''$) приводит к созданию широкой (6.1 эВ) остоновой зоны (кривая 3 на рисунке, в). Для зоны, расположенной на глубине более 30 эВ, полученное значение $\Delta E_{cr} = 6.1$ эВ слишком велико (хотя оно ниже, чем в расчетах [3]). Эта аномальная характеристика BaF_2 может привести к необычным эффектам и требует экспериментальных исследований.

¹ Непосредственное графическое сравнение полученных результатов с эмиссионными спектрами затруднено, так как приведенные в [11] спектры мелкомасштабны, а в работах [10-12] спектры сильно расширены из-за низкого разрешения.

Параметр		BaF ₂	SrF ₂	CaF ₂
Ширина валентной зоны ΔE_p (2pF)	Теория	4.3	3.8	3.6
	Эксп. [11]	4.8	4.4	3.4
Ширина второй энергетической щели E_{g2}	Теория	4.4	9.9	16.3
	Эксп. [11]	4.0	9.5	16.0
Глубина залегания верхней остоной зоны ΔE_{cc}	Теория	18.3	24.3	31.2
	Эксп. [11]	18.2	23.9	29.9
Ширина верхней остоной зоны ΔE_{cr}	Теория	3.1 (5pBa)	3.0 (4pSr)	3.0 (3pCa)
	Эксп. [12]	—	~5	—
Ширина второй остоной зоны	Теория	6.1 (2sF, 5sBa)	2.2 (2sF)	2.1 (2sF)
	Эксп. [12]	—	~4	—

На рисунке, *в* для BaF₂ приведена полоса люминесценции (кривая I'), обусловленной остоно-валентными переходами [14, 15], в сравнении с плотностью состояний в валентной зоне (кривая I). Сопоставление кривых в некоторой мере подтверждает закономерности модели основно-валентных переходов [2], согласно которой низкоэнергетический край полосы люминесценции должен соответствовать энергетической щели E_{g2} , а форма спектра определяется состояниями в валентной зоне. Для SrF₂ характерна близость значений второй ($E_{g2}=9.9$ эВ) и первой ($E_{g1}=11.2$ эВ) энергетических щелей, поэтому излучение, обусловленное остоно-валентными переходами, почти полностью перепоглощается кристаллом.

Представляет большой интерес оценка вероятности остоно-валентных переходов (по существу переходов с переносом заряда) или времени «вспытия» дырки по каналу $5pBa^{3+} \rightarrow 2pF^-$. Вероятность спонтанного фотоперехода W между двумя дырочными состояниями 1 и 2 можно выразить через матричный элемент дипольного момента R_{12}

$$W = \frac{8e^2 n \omega^3}{3c^3 \hbar} |R_{12}|^2. \quad (1)$$

Здесь ω — частота излучения, n — показатель преломления кристалла.

Для разрешенного в дипольном приближении дырочного перехода $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma'_{25}$ [3] матричный элемент дипольного момента имеет вид [9]

$$R_{12}^2 = \frac{1}{3} \sum_{\mu, \nu} |\langle \Gamma'_{25\mu} | \mathbf{R} | \Gamma_{15\nu} \rangle|^2, \quad (2)$$

где $|\Gamma'_{25\mu}\rangle$, $|\Gamma_{15\nu}\rangle$ — слэтеровские детерминанты, описывающие состояние локализованной дырки в базисе одноэлектронных волновых функций ионов Ba²⁺ и F⁻. Пренебрегая неортогональностью одноэлектронных волновых функций, локализованных на различных узлах решетки, находим

$$R_{12}^2 = 4 \left| \sum_{pqr} \int \varphi_0^x(\mathbf{r}) y_{Fqr}^z(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2, \quad (3)$$

где p, q, r — числа, нумерующие узлы решетки.

Оценим величины в выражении (3) в рамках минимального кластера, т. е. иона Ba²⁺ в центре куба из восьми ионов F⁻. Тогда получим

$$\sum_{pqr} \dots = 4R_{AB},$$

где

$$R_{AB} = \int r_A \psi_A(\mathbf{r}) \psi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Здесь $\psi_A(r)$ и $\psi_B(r)$ — хартри-фоковские $5p$ - и $2p$ -функции ионов бария и фтора, локализованные на двух ближайших узлах кристаллической решетки на расстоянии 0.268 нм. Для оценки R_{AB} примем, что

$$R_{AB} \approx r_A S_{AB}, \quad (5)$$

где r_A — радиус иона Ba^{2+} , а S_{AB} — интеграл перекрытия функций $5pBa^{2+}$ и $2pF^-$. Расчеты дают значение $S_{AB} \approx 0.1$, тогда имеем $R_{AB} \approx 0.3$ (ат. ед. длины) и окончательно $R_{12} \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см. В результате получим при $\hbar\omega = 5$ эВ радиационное время перехода дырки по каналу $5pBa^{3+} \rightarrow 2pF^-$ $\tau = 1/W \approx 1 \cdot 10^{-9}$ с, что находится в согласии с экспериментом [14, 15]. Такое соответствие свидетельствует о том, что вклад безызлучательных переходов невелик и регистрируемую в эксперименте постоянную спада люминесценции $\tau = 0.8$ нс [14] можно принять за время жизни дырок в верхней остоной зоне.

Следует отметить, что поведение дырок в валентной и верхней остоной зонах существенно отличается. Валентная дырка за время $\sim 10^{-11}$ с автолокализуется либо, захватывая электрон из зоны проводимости, образует экситон [16]. Остоная дырка после внутризонного всплытия (за время $\sim 10^{-12}$ с) участвует в остоно-валентных переходах. В кластерной модели конечный этап рассматриваемого процесса соответствует образованию дырки на внешней оболочке иона бария, окруженного восемью ионами фтора. Время $\sim 10^{-9}$ с достаточно велико для того, чтобы успела произойти электронная и ионная релаксация [17] окружения иона Ba^{2+} , содержащего дырку, что также может привести к созданию экситоноподобных состояний.

Таким образом, кластерный подход дает удовлетворительные результаты при определении энергетических параметров ионных кристаллов. В дальнейшем предполагается применить относительно простой и информативный метод непрерывной дроби для расчета энергетических характеристик ряда ионных соединений, в которых возможна регистрация остоно-валентных переходов, а также провести уточненные расчеты вероятностей переходов.

Список литературы

- [1] Родный П. А., Иванов В. А. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по сцинтилляторам. Харьков, 1981. С. 67—68.
- [2] Родный П. А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. № 5. С. 1068—1074.
- [3] Starostin N. V., Shepilov M. P., Alekseev A. B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1981. V. 103/2. P. 717—723.
- [4] Albert J. P., Jouanin C., Gout C. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 10. P. 4619—4629.
- [5] Баженов В. К., Багдасаров Х. С., Тимофеев В. В. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 6. С. 1638—1642.
- [6] Эварестов Р. А., Мурич И. В., Петров А. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2579—2586.
- [7] Solid State Physics / Ed. H. Ehrenreich. Lond., Acad. Press, 1980. V. 35.
- [8] Ермаков Л. К., Мастеров В. Ф., Саморуков Б. Е. // ФТП. 1984. Т. 18. № 11. С. 2092—2094.
- [9] Старостин Н. В., Ганин В. А. // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. № 6. С. 1109—1115.
- [10] Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976. 260 с.
- [11] Poole R. T., Szaizman J., Leckey R. C. G., Jenkin J. G., Liesegang J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 12. P. 5872—5877.
- [12] Raisin C., Berger J. M., Robin-Kandare S., Kriele G., Mamamon A. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 9. P. 1835—1844.
- [13] Rubloff G. W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 2. P. 662—684.
- [14] Schotanus P., Eijk C. W. E., Hollander R. W., Pijpelink J. // Nucl. Inst. and Meth. 1987. V. A259. N 4. P. 586—588.
- [15] Головин А. В., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 1. С. 176—180.
- [16] Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиoluminesценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979.
- [17] Green T. A., Jennison D. R., Melius C. F., Biukley S. J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 6. P. 3469—3471.