

УДК 538.9
PACS 71.15.Mb; 71.20.-b; 78.55.-m; 78.55.Fv

РОЗРАХУНОК ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОСТОВНО-ВАЛЕНТНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛА CsBr

С. Сиротюк¹, А. Волошиновський²,
Я. Чорнодольський², Г. Стриганюк³, П. Родний⁴

¹ Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна

³ Helmholtz Centre for Environment Research,
15 Permoserstr, 04318 Leipzig, Germany

⁴ Санкт-Петербурзький державний політехнічний
університет
ул. Политехническая 29, 195251 Санкт-Петербург, Россия

Виконано розрахунок електронної структури кристала CsBr, використовуючи метод змішаного базису, що складається з функцій Блоха локалізованих електронів і плоских хвиль. Отримано добре узгодження між теоретичними та експериментальними енергетичними параметрами (ширина валентної зони, ширина забороненої зони, значення енергетичної щільності між валентною зоною та найвищою остовною зоною, значення енергії іонізації найвищого остовного рівня). Показано, що форма спектра остовно-валентної люмінесценції кристала CsBr та загальна електронна густина s- і d- станів у валентній зоні мають подібну структуру.

Ключові слова: електронна густина станів, параметри енергетичної структури, метод змішаного базису.

1. Вступ.

Дослідження остовно-валентної люмінесценції (ОВЛ) кристалів є одним із експериментальних методів вивчення зонної структури кристалів. Із спектрів ОВЛ можна отримати інформацію про густину електронних станів валентної зони, ширину валентної зони (ΔE_v), енергетичну відстань від найвищої остовної зони до зони провідності (E_{cc}), ширину забороненої зони (E_{g1}), енергетичну щільність між валентною та остовною зонами (E_{g2}). Поріг збудження ОВЛ відповідає енергії іонізації найвищого остовного рівня (E_{cc}), ширина спектра ОВЛ корелює із шириною валентної зони (ΔE_v) і т.д. [1–3]. Ті ж самі параметри можуть бути отримані з досліджень

рентгенівського випромінювання чи рентгенівських фотоелектронних спектрів, проте енергетичне розділення для параметрів, визначених з ОВЛ спектрів, приблизно рівне 0,01 еВ, що недоступно при використанні згаданих експериментальних методів.

Квантово-механічні обчислення електронної структури кристалів корисні для дослідження і кількісного аналізу механізму основно-валентної люмінесценції в іонних кристалах.

2. Метод розрахунку.

Розрахунок електронної енергетичної структури та енергетичних параметрів ОВЛ кристала CsBr проведено на основі методу змішаного базису. Використаний у роботі базис складається із суми двох підпросторів - блохівських функцій локалізованих електронів і плоских хвиль [4, 5]:

$$\{|\mathbf{k}t\mathbf{a}\rangle\} \oplus \{|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle\}, \quad (1)$$

$$|\mathbf{k}t\mathbf{a}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}+\mathbf{A})} \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{a} - \mathbf{A}), \quad |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}},$$

де $t = \{lmn\}$ - квантові числа станів серцевини атома, \mathbf{k} - квазіімпульс з першої зони Бриллюена, \mathbf{A} - вектори ґратки Браве, число яких в кристалі N , \mathbf{a} - координати атомів в елементарній коміріці, \mathbf{G} - вектори оберненої ґратки.

Атомні хвильові функції локалізованих електронів вибирались у формі декартових гаусіанів

$$\varphi_{lmn}(\mathbf{r} - \mathbf{a} - \mathbf{A}) = \sum_i c_i N_i (x - a_x - A_x)^l (y - a_y - A_y)^m (z - a_z - A_z)^n e^{-\alpha_i(\mathbf{r} - \mathbf{a} - \mathbf{A})^2}, \quad (2)$$

$$N_i = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4} [(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!]^{-1/2} \alpha_i^{[l+m+n+(3/2)]/2} 2^{l+m+n},$$

де c_i та α_i розраховані у наближенні Хартрі-Фока [6].

Набори $\{lmn\}$ у формулі (2) відповідають станам глибоких електронних оболонок. Набір $\{000\}$ відповідає s - функціям, $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ - p_x -, p_y -, p_z - функціям, $\{110\}$, $\{101\}$, $\{011\}$ - d_{xy} -, d_{yz} -, d_{xz} - функціям та $\{200\}$, $\{020\}$, $\{002\}$ - d_{x^2} -, d_{y^2} -, d_{z^2} - функціям, з яких формуються $d_{x^2-y^2}$ і $d_{3z^2-r^2}$ - стани.

Розглянемо рівняння Шрединґера

$$(T + V(\mathbf{r}))\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}\alpha}\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

що визначає стан електрона в енергетичній зоні номер α з квазіімпульсом \mathbf{k} у першій зоні Бриллюена.

Хвильову функцію електрона в кристалі шукаємо у змішаному базисі [7, 8]

$$\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_t \sum_{\mathbf{a}} a_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\alpha} |\mathbf{k}t\mathbf{a}\rangle + \sum_{\mathbf{G}} a_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (4)$$

де a - варіаційні параметри.

Підставивши (4) в рівняння (3), отримаємо систему лінійних рівнянь блокового типу [9, 10]:

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\mathbf{k}t'\mathbf{a}'} - ES_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\mathbf{k}t'\mathbf{a}'} & H_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - ES_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \\ H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}t'\mathbf{a}'} - ES_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}t'\mathbf{a}'} & H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - E\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\alpha} \\ a_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} = 0. \quad (5)$$

Потенціал, який діє на електрон у кристалі, є суперпозицією одновузлових внесків [11],

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{c}) = \sum_{\mathbf{C}} v(\mathbf{r} - \mathbf{c} - \mathbf{C}), \quad (6)$$

де \mathbf{c} - координати атома в елементарній комірниці, \mathbf{C} - вектори прямої ґратки.

Для прискорення розрахунків потенціал кристала $V(\mathbf{r})$ наближаємо гаусіанами,

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{c}) = \sum_{\mathbf{C}} \sum_{q=1}^n c_q N_q e^{-\gamma_q(\mathbf{r}-\mathbf{c}-\mathbf{C})^2}, \quad (7)$$

де c_q , N_q , γ_q - коефіцієнти розкладу.

Парціальну густину електронних станів у зоні номер t знаходимо за співвідношенням

$$n_t(E) = \frac{\Omega_c}{4\pi^3 \sqrt{\pi} \sigma_t} \int d\mathbf{k} e^{-\left(\frac{E-E_t(\mathbf{k})}{\sigma_t}\right)^2}, \quad (8)$$

де σ_t - фактор розмиття енергетичних рівнів.

3. Результати та їх обговорення.

Матриця гамільтоніана кристала CsBr включала 42 основні Блохові стани та 1045 плоских хвиль. Загальний розмір матриці у системі рівнянь (5) становив 1087×1087 .

Енергетичні зони кристала CsBr у змішаному базисі розраховані за такими напрямками зони Бриллюена: $\Gamma - X$, $X - R$, $\Gamma - R$, $R - M$, $M - \Gamma$. На рис. 1 наведено результати розрахунку.

Особливості енергетичної структури кристала CsBr добре узгоджуються із результатами робіт [12,13]. Валентна зона кристала CsBr формується 4р- станами Br⁻ (рис. 1). Найвища основна зона утворена 5р- станами Cs⁺ і знаходиться в області $-5 \div (-3, 5)$ еВ. Ширина валентної зони ΔE_v становить 1,6 еВ (таблиця 1). Значення енергетичної щілини E_{g2} між 4рBr⁻ валентною зоною та 5рCs⁺ основною зоною відповідає 2,8 еВ. Величина $\Delta E_v + E_{g2}$ дорівнює 4,4 еВ. Енергетичне значення забороненої зони E_{g1} складає 5,5 еВ. Енергія іонізації найвищого основного рівня $E_{cc} = 9,9$ еВ. Отримані параметри ОВЛ в основному добре узгоджуються з результатами роботи [13].

Табл. 1: Розраховані методом змішаного базису та експериментальні параметри ОВЛ кристала CsBr.

	Розрахунок	Експеримент
E_{cc}	9,9 еВ	13,9 еВ
E_{g1}	5,5 еВ	7,3 еВ
E_{g2}	2,8 еВ	4,5 еВ
ΔE_v	1,6 еВ	2,1 еВ
$\Delta E_v + E_{g2}$	4,4 еВ	6,6 еВ

Розподіл загальної густини станів кристала CsBr зображено на рис. 2. Розмиття енергетичних рівнів проводилось з $\sigma_t = 0,1$ еВ. Із розподілу видно, що загальна

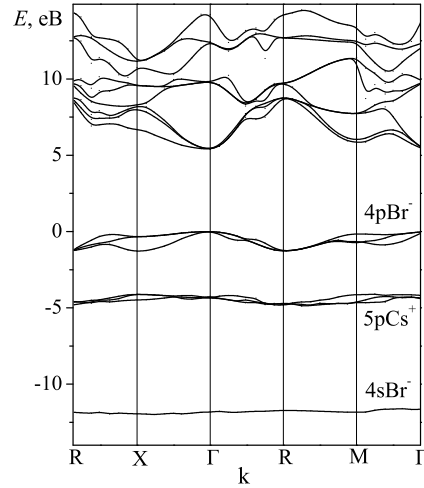


Рис. 1: Зонно-енергетична діаграма кристала CsBr.

густина станів валентної зони складається з двох смуг із максимумами при $-0,9$, та $-0,39$ еВ. З рис. 2 видно, що густина станів смуги з максимумом при $-0,39$ еВ є дещо більшою від густини станів смуги з максимумом при $-0,9$ еВ. Особливості формування загальної густини станів валентної зони та спектрів ОВЛ кристала CsBr можна прояснити за допомогою обчислень парціальної густини станів у валентній зоні. При їх розрахунку виявилось, що основний внесок у густина станів валентної зони цього кристала дають р- стани Br^- , частка s- і d- станів є меншою (рис. 3).

Сумарна густина s- та d- станів у валентній зоні кристала CsBr має форму двогорбої кривої з двома максимумами при $-0,9$ еВ та $-0,39$ еВ (рис. 3, крива 3). Форму кривої сумарної густини s- та d- станів в основному утворюють d- стани (рис. 3, крива 2). Вміст s- станів (рис. 3, крива 1) є значно менший і в певній мірі підсилює смугу з максимумом при $-0,39$ еВ.

Для опису спектру ОВЛ треба виходити із формули

$$I(E) = kP_{if}(E)N_f(E), \quad (9)$$

де k - стала нормування, $P_{if}(E)$ - імовірність переходів, $N_f(E)$ - густина станів, на які відбуваються переходи. У кристалі CsBr найвища остова зона є р-типу (рис. 1), тому дозволеними будуть s-p та d-p остова-валентні переходи. Спектр ОВЛ кристала CsBr характеризується двома смугами з максимумами при $5,0$ та $6,0$ еВ (рис. 4, крива 1), що пов'язані із випромінювальними переходами з валентної зони $4p\text{Br}^-$ на остова зону $5p\text{Cs}^+$.

На рис. 4 співставлено спектр ОВЛ кристала CsBr (крива 1) при $T = 300$ К із його сумарною густиною s- і d- станів у валентній зоні (крива 2). Подібність форми спектра ОВЛ та загальної густини s- і d- станів у валентній зоні дозволяє

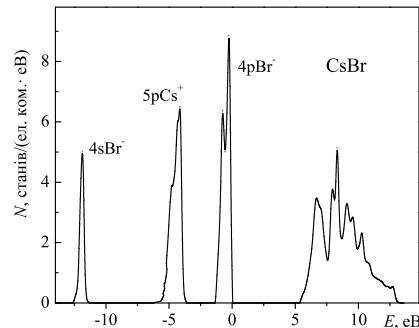


Рис. 2: Розподіл загальної густини станів кристала CsBr.

стверджувати, що відповідальними за утворення ОВЛ є s-p та d-p переходи.

На рис. 5 зображено фрагмент зонної енергетичної структури кристала CsBr. За іонізацію $5pCs^+$ станів остовної зони відповідає перехід 1. Далі відбувається релаксація дірки у вершину остовної зони, протягом 10^{-12} с і за час 10^{-9} с [14] спостерігається випромінювальний остовно-валентний перехід між $4pBr^-$ та $5pCs^+$ станами (рис. 5, перехід 2).

4. Висновки.

Формування спектрів ОВЛ кристала CsBr пов'язано із електронними s-p і d-p переходами з валентної зони в найближчу остовну зону іона цезію.

Встановлення природи остовно-валентних переходів дозволяє використовувати дослідження спектрів ОВЛ як потужний метод для вивчення структури електронних станів певної симетрії у валентній зоні.

Узгодженість розрахункових та експериментальних енергетичних параметрів кристала CsBr дозволить застосовувати даний метод для розрахунку енергетичних параметрів інших галоїдних кристалів.

Список використаної літератури

1. *Itoh M.* Auger-free luminescence due to interatomic transitions of valence electrons into core holes in BaF_2 / M. Itoh, S. Hashimoto, S. Sakuragi, S. Kubota // Sol. St. Commun. - 1988. - Vol. 56, No. 6. - P. 523-526.
2. *Rodnyi P.A.* Radiative core-valance transitions in alkali-halide crystals / P.A. Rodnyi, M.A. Terekhin // Phys. stat. sol. b. - 1991. - Vol. 166, No. 1. - P. 283-288.
3. *Rodnyi P.A.* Physical Processes in Inorganic Scintillators / P.A. Rodnyi. - New York : CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 1997. - 219 p.
4. *Syrotiuk S.V.* The new implementation of the mixed basis approach to the ab initio electronic structure theory / S.V. Syrotiuk, Yu.E. Kynash, S.N. Kraevskiy // Proc. 6th international workshop on expert evaluation and control of compound semiconductor materials and technologies. - Budapest (Hungary). - 2002. - P. 200.

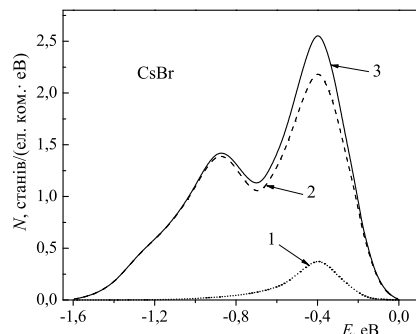


Рис. 3: Парціальні густини s- станів (крива 1), d- станів (крива 2) та загальна густина s- і d- станів (крива 3) у валентній зоні кристала CsBr.

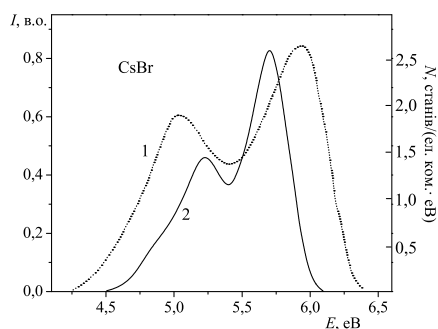


Рис. 4: Основно-валентна люмінесценція (крива 1) та загальна густина s- і d- станів у валентній зоні (крива 2) кристала CsBr.

5. Syrotyuk S.V. The new complete mixed basis in the electronic structure theory / S.V. Syrotyuk, S.N. Kraevskiy // Proc. International conference on advanced materials ICAM'97. - Strasbourg (France). - 1997. - P. D8.
6. Huzinaga S. Well-tempered Gaussian basis set expansions of Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions for lithium through mercury / S. Huzinaga, M. Klobukowski // J. Mol. Structures. - 1988. -Vol. 167. - P. 1-210.
7. Сиротюк С.В. Розрахунок енергетичних зон AlP з перших принципів у змішаному базисі / С.В. Сиротюк, Ю.Є. Кинаш, С.Н. Краєвський // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Електроніка. - 1999. - № 382. - С. 74-77.
8. Сиротюк С.В. Априорні методи розрахунку електронної енергетичної структури напівпровідників і діелектриків / С.В. Сиротюк, І.С. Собчук, Ю.Є. Кинаш // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Електроніка. - 2002. - № 459. - С. 148-164.

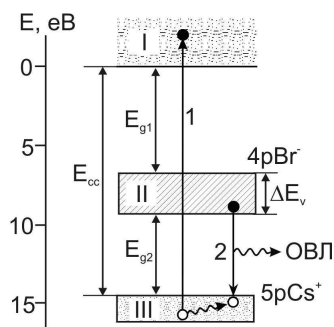


Рис. 5: Схема розміщення енергетичних зон кристала CsBr (1, 2 - переходи, відповідальні за ОВЛ, I - зона провідності; II - валентна зона; III - остовна зона).

9. Сиротюк С.В. Прискорені алгоритми розрахунку законів дисперсії на змішаному базисі в GaAs / С.В. Сиротюк, Ю.Є. Кинаш, С.Н. Краєвський, В.Л. Різак // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Електроніка. - 2002. - № 455. - С. 196-200.
10. Сиротюк С.В. Про важливість базисного врахування остовно-валентних кореляцій в задачі про електронний енергетичний спектр напівпровідників / С.В. Сиротюк, Ю.Є. Кинаш, С.Н. Краєвський // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Електроніка. - 2000. - № 397. - С. 126-130.
11. Syrotyuk S.V. Electronic energy band parameters of CsCl evaluated on core Bloch states and plane waves / S.V. Syrotyuk, Ya.M. Chornodolskyu, G.B. Stryganyuk, A.S. Voloshinovskii, P.A. Rodnyi // Radiat. Meas. - 2007. - Vol. 42. - P. 723-726.
12. Кузнецов А.Ю. Расчеты из первых принципов электронной структуры и пластических свойств кристаллов CsCl, CsBr и CsI / А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, А.С. Макаров, А.Н. Величко // Физика твердого тела. - 2005. - Т. 47, вып. 11. С. 1950-1953.
13. Satpathy S. Electron energy bands and cohesive properties of CsCl, CsBr, and CsI / S. Satpathy // Phys. Rev. B. - 1986. - Vol. 33, No. 12. - P. 8706-8715.
14. Волошиновський А.С. Випромінювальні остовно-валентні переходи в широкощільних діелектричних кристалах / А.С. Волошиновський, П.О. Родний. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2004. - 200 с.

Стаття надійшла до редакції 14.06.2012
прийнята до друку 17.10.2012

CALCULATION OF THE ENERGY PARAMETERS OF CORE-VALENCE LUMINESCENCE OF CsBr CRYSTAL

S. Syrotyuk¹, A. Voloshinovskii², Ya. Chornodolsky²,
G. Stryganyuk³, P. Rodnyi⁴

¹ *Lviv Polytechnic National University
12, S Bandery Street, 79013 Lviv, Ukraine*

² *Ivan Franko National University of Lviv
8 Kyryla i Mefodiya Street, 79005 Lviv, Ukraine*

³ *Helmholtz Centre for Environment Research
15 Permoserstr, 04318 Leipzig, Germany*

⁴ *St Petersburg State Polytechnical University
29 Polytechnicheskaya Street, 195251 Petersburg, Russia*

The calculation of electronic structure of CsBr crystal using mixed basis method consisted with Bloch functions of deep electrons and plane waves was performed. Good correlation between theoretical and experimental energy parameters (the width of the valence band, the forbidden gap energy, the value of the energy gap between the valence and the nearest core band, the value of the ionization energy of the highest core level) was obtained. It were shown that the forms of the core-valence luminescence spectra of CsBr crystal and total electronic densities of s- and d- states in the valence band had similar structure.

Key words: electronic density of states, parameters of the energy structure, mixed basis method.

**РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ОСТОВНО-ВАЛЕНТНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
КРИСТАЛЛА CsBr**

**С. Сиротюк¹, А. Волошиновский², Я. Чорнодольський²,
Г. Стрыганюк³, П. Родный⁴**

¹ *Национальный университет "Львовская политехника"
ул. С. Бандеры 12, 79013 Львов, Украина*

² *Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина*

³ *Helmholtz Centre for Environment Research,
15 Permoserstr, 04318 Leipzig, Germany*

⁴ *Санкт-Петербургский государственный политехнический
университет
ул. Политехническая 29, 195251 Санкт-Петербург, Россия*

Выполнен расчет электронной структуры кристалла CsBr, используя метод смешанного базиса, состоящего из функций Блоха локализованных электронов и плоских волн. Получено хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными энергетическими параметрами (ширина валентной зоны, ширина запрещенной зоны, значение энергетической щели между валентной зоной и верхней остовной зоной, значение энергии ионизации верхнего остовного уровня). Показано, что форма спектра остовно-валентной люминесценции кристалла CsBr и общая электронная плотность s- и d-состояний в валентной зоне имеют сходную структуру.

Ключевые слова: электронная плотность состояний, параметры энергетической структуры, метод смешанного базиса.