

В. САЛОМАТОВ, Н. КРИСТОФЕЛЬ

ЛОКАЛЬНЫЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛА KCl С ДВУХВАЛЕНТНЫМ АКТИВАТОРОМ II. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СИСТЕМЫ KCl-Eu²⁺

Методом, изложенным в предыдущей работе [1], рассчитан набор локальных одноэлектронных уровней центра KCl-Eu²⁺. Результаты расчета сравниваются с экспериментом. Уточняются механизмы рекомбинационных процессов.

В работах [1, 2] на основе двухзонной модели кристалла основания методом функций Грина сформулирована схема решения задачи о полной системе одноэлектронных локальных уровней кристалла KCl с катионной двухзарядной примесью и вакансией в ее ближайшей катионной координационной сфере (симметрия центра C_{2v}). В настоящем же сообщении приведены результаты расчета системы KCl-Eu²⁺. Они обсуждаются в связи с экспериментальными данными, имея в виду главным образом кинетику рекомбинационных процессов.

Мы сможем обратить внимание лишь на некоторые детали расчета. Обозначения и терминология приняты те же, что и в [1, 2].

Поскольку величины кристаллохимических радиусов Eu²⁺ и Sr²⁺ близки [3-5], то для параметров δ_1 и δ_2 , определяющих искажение в анионной оболочке, были использованы соответственно значения 0,106a и 0,081a, взятые из расчета [6] для KCl-Sr²⁺, а для сдвига самой примеси — значение $\delta = 0,2\sqrt{2}a$, оцененное в [7]. Функции Грина и матричные элементы гамильтониана невозмущенного кристалла заимствованы из [8]. Мы воспользовались волновыми функциями и одноэлектронными энергиями свободного Eu²⁺, рассчитанными методом Хартри—Фока Р. Дагисом. Выражение потенциала электрона в поле иона K⁺ было получено на основании уравнения Хартри—Фока для 4s-электрона атома калия с использованием волновой функции из [10]. Для потенциальной энергии электрона в поле Cl⁻ (без учета обмена) использовалась аналитическая аппроксимация, полученная И. В. Абаренковым.

В разложении одноэлектронной функции дефектного кристалла по функциям локализованного базиса для основного состояния учитывались 5s-, 5p- и 4f-функции Eu²⁺, отвечающие следующим неприводимым представлениям группы C_{2v} соответственно: A_1 ; A_1 , B_1 , B_2 ; $2A_1$, $2B_1$, $2B_2$, A_2 .

Численные расчеты были проведены на ЭВМ БЭСМ-4 Иркутского государственного университета с использованием транслятора ТА-1М. При этом был использован ряд дальнейших упрощающих предположений (не принципиального характера), в том числе а) учитывалось влияние сдвига примеси только на центр тяжести группы уровней с данным квантовым числом (проводилось усреднение по угловым переменным), но не на их расщепление, и б) не учитывались обменные взаимодействия

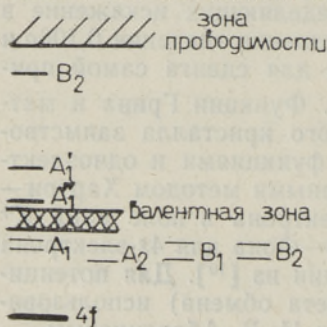
ствия в «смешивающих» параметрах возмущения. Интегралы от трех сферических функций вычислялись с использованием коэффициентов Клебша—Гордана [11], а тройные интегралы, входящие в «смешивающие» параметры, — прямым суммированием по 45 000 точкам.

В таблице приведены рассчитанные энергии локальных уровней для основного состояния KCl-Eu^{2+} . За начало отсчета выбрано дно зоны проводимости, лежащее на 0,2 эв ниже уровня нулевой энергии. Положение собственно примесных уровней обозначено атомными символами. Из-за большой удаленности от учитываемых зон их энергия определяется обычным выражением теории поля лигандов ($W_{00}^{00} + H_{00}^{00} = -14,72$ эв).

Положение рассчитанных локальных уровней, эв

	A_1	A_2	B_1	B_2
	-7,14	-10,18	-10,01	-1,26
	-8,54	-11,60	-11,40	-10,06
	-10,07			-10,72
	-10,15			
$4f$	-14,72	-14,75	-14,74	-14,74
	-14,76		-14,77	-14,78
$5p$	-31,28		-31,19	-31,19
$5s$	-51,38			

Рисунок иллюстрирует расположение локальных уровней относительно зон основания. Близкие к валентной зоне уровни можно, грубо говоря, назвать индуцированными, хотя в них и учитывается «смешивание» примесных и анионных функций. Уровень B_2 ($E = -1,26$ эв) «индуцирован» из зоны проводимости возмущением через валентную зону, т. е. он обязан изменению локальной плотности состояний ввиду изменения энергетического спектра в области валентной зоны. В основном состоянии центра его следует считать пустым.



Рассчитанная система локальных электронных уровней для основного состояния KCl-Eu^{2+} .

Уровень A_1'' ($E = -8,54$ эв), близкий к валентной зоне, очень чувствителен к изменению параметров возмущения и существование его в реальном кристалле сомнительно.

Аналогичный расчет был проведен для Eu^{2+} в возбужденном состоянии ($4f^6 5d^1$) при несамосогласованной (положения ионов равновесны для основного электронного состояния) и самосогласованной конфигурации решетки. Основные результаты следующие. В первом случае (возбужденные состояния, в которые приводит переход с поглощением) одна из примесных $5d$ -функций (симметрии B_2) практически не «смешивается» с анионными функциями. Соответствующий локальный уровень $E_{5d}(B_2) = -11,39$ эв остается чисто примесным. Функция симметрии B_1 «смешивается» с анионными функциями слабо и локальный уро-

...

вень $E_{5d}(B_1) = -10,20$ эв является практически чисто примесным. Для функции симметрии A_2 это «смешивание» сильнее, а в четырех уровнях симметрии A_1 выделить какой-либо преимущественный вклад $5d$ -состояний невозможно.

Существование двух примесных полос поглощения в KCl-Eu приписывается обычно расщеплению $5d$ -уровней Eu^{2+} [12–15]. Согласно нашему расчету величина расщепления $|E_{5d}(B_2) - E_{5d}(B_1)| = 1,19$ эв, что находится в неплохом согласии с наблюдаемым расщеплением, равным $1,31$ эв [14]. Следовательно, при таком сопоставлении возбужденные электроны находятся практически в пределах примеси Eu^{2+} , причем переход на уровень B_1 будет в известной мере чувствительным к характеру анионов.

Равновесному для возбужденного Eu^{2+} искажению решетки, по оценкам, соответствует, в первую очередь, измененное значение $\delta_1 = 0,06\text{а}$. Расчет показал, что в сравнении с конфигурацией ядер, равновесной для основного состояния, система индуцированных локальных уровней симметрии A_1 , B_1 и B_2 для возбужденного Eu^{2+} в корне меняется, а расположение уровней симметрии A_2 качественных изменений не претерпевает. Таким образом, релаксация решетки может привести к существенным изменениям в связанной с возбужденной примесью системе локальных уровней и обусловить чрезвычайную сложность различных релаксационных процессов в пределах оптического времени жизни.

В активированных европием щелочногалогидных кристаллах протекают разнообразие рекомбинационные процессы, в интерпретации которых точки зрения разных авторов расходятся [16–29]. Так, в [18–22] показано, что в широком интервале температур послесвечение активатора возникает при рекомбинации электронов с дырками, локализованными около активатора. Считается, что при локализации дырки активатор не ионизируется до Eu^{3+} , так как последний не обнаруживается спектрально. Однако в [23] предполагается, что при рентгеновском облучении KCl-Eu $^{2+}$ захват дырки сопровождается ионизацией активатора.

Эти точки зрения сами по себе согласовать довольно трудно, однако результаты настоящего расчета (богатая картина локальных уровней) с ними согласуются и позволяют сделать некоторые уточнения в механизме рекомбинационных явлений. Во-первых, ионизация Eu^{2+} в KCl при захвате дырки маловероятна, так как энергии электронов примеси лежат ниже валентной зоны. Дырка же с наибольшей вероятностью захватывается на индуцированный уровень A'_1 ($E = -7,14$ эв), т. е. захват происходит в основном на соседях активатора. Для объяснения активаторного рекомбинационного послесвечения в области комнатных температур можно предложить следующий механизм*: 1) дырка захватывается на уровень A'_1 , 2) электрон захватывается на уровень B_2 ($E = -1,26$ эв), 3) происходит рекомбинация $B_2 \rightarrow A'_1$, которая возбуждает переход $4f \rightarrow 5d$ в Eu^{2+} , 4) активатор излучает.

В спектре наведенного ионизирующим излучением поглощения KCl-Eu обнаружена дырочная полоса в интервале энергий $3-4$ эв [21, 23]. В нашей схеме индуцированные уровни получились расположенными в интервале $3-4$ эв, под дырочным уровнем A'_1 . Поэтому в качестве одной из моделей соответствующего центра можно предложить обычный Eu^{2+} -центр симметрии C_{2v} с уменьшенной на ближайших соседях электронной плотностью за счет захвата дырки на уровень A'_1 . Возможно, что рассчитанные локальные индуцированные уровни участвуют в процессах запалания светосуммы при фотовозбуждении [25] и фотопроводимости [26].

* Последовательность процессов 1 и 2 не фиксирована.

Авторы благодарны Г. С. Завту, И. А. Парфиановичу и Е. И. Шуралевой за обсуждение работы, а также Р. С. Дагису и И. В. Абаренкову за предоставление упомянутых в тексте данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристофель Н. Н., Саломатов В. Н., Изв. АН ЭССР, 21, 245 (1972).
2. Кристофель Н. Н., Саломатов В. Н., Препринт FAI-14, Тарту, 1972.
3. Chua K. S., Nature, 220, 1317 (1968).
4. Gschneidner K. A., Nature, 224, 1019 (1969).
5. Shannon R. S., Prewitt C. T., Acta Crystallogr., B25, 925 (1969).
6. Bassani F., Fumi F. G., Nuovo Cimento, 11, 274 (1954).
7. Weber W., Dick B. G., Phys. stat. sol., 36, 723 (1969).
8. Завт Г. С., Кристофель Н. Н., Шуличенко Б. В., Хайн С. З., Препринт FAI-4, Тарту, 1970.
9. Bagus P. S., Phys. Rev., 139, A619 (1965).
10. Clementi E., J. Chem. Phys., 41, 295 (1964).
11. Саймон А., В сб.: Деформация атомных ядер, М., 1958, с. 353.
12. Reisfeld R., Glasner A., JOSA, 54, 331 (1964).
13. Bron W. E., Wagner M., Phys. Rev., 145, 689 (1966).
14. Mehra A. K., JOSA, 58, 853 (1968).
15. Ferre J., Billardon M., Briat B., Phys. stat. sol. (b), 44, 345 (1971).
16. Шамо́вский Л. М., Жванко Ю. Н., Мат-лы VII совещ. по люминесценции, Тарту, 1959, с. 66.
17. Кирс Я. Я., Нийлиск А. И., Тр. ИФА АН ЭССР, 18, 36 (1962).
18. Parfiyanovich I. A., Shuralova E. I., Ivakhnenko P. S., J. Luminescence 1/2, 657 (1970).
19. Парфианович И. А., Шуралева Е. И., Добржанский Г. Ф., Магарил И. Г., Казинцева М. Д., Изв. АН СССР, Сер. физ., 29, 409 (1965).
20. Парфианович И. А., Шуралева Е. И., Ивахненко П. С., Изв. АН СССР, Сер. физ., 31, 832 (1967).
21. Парфианович И. А., Ивахненко П. С., Шуралева Е. И., Изв. АН СССР, Сер. физ., 31, 835 (1967).
22. Ивахненко П. С., Парфианович И. А., Шуралева Е. И., Изв. АН СССР, Сер. физ., 33, 844 (1969).
23. Chowdari V. V. R., Itoh N., Phys. stat. sol. (b), 46, 549 (1971).
24. Горобец Б. С., Новожилов А. И., Самойлович М. И., Шамо́вский Л. М., ДАН СССР, 180, 1351 (1968).
25. Горобец Б. С., Шамо́вский Л. М., Изв. АН СССР, Сер. физ., 33, 1001 (1969).
26. Асеев Г. И., Кац М. Л., Никольский В. К., Елистратов В. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 33, 858 (1969).
27. Глинин В. П., Авдонин В. П., Плаченнов Б. Т., Изв. АН СССР, Сер. физ., 33, 1034 (1969).
28. Варенков Г. Д., Авдонин В. П., Зазубович С. Г., Плаченнов Б. Т., Опт. и спектр., 28, 284 (1970).
29. Бегак О. Ю., Авдонин В. П., Плаченнов Б. Т., Опт. и спектр., 28, 820 (1970).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР,

Поступила в редакцию
29/III 1972

Иркутский государственный университет

V. SALOMATOV, N. KRISTOFFEL

KANEVALENTSE AKTIVAATORIGA KCl-KRISTALLI LOKAALSED ÜHEELEKTROONSED SEISUNDID

II. Süsteemi KCl—Eu²⁺ arvutuse tulemused

Töös [1] esitatud meetodit kasutades arvutati KCl—Eu²⁺-tsentri lokaalsete üheelektroonsete nivoode kogu. Arvutuse tulemusi võrreldakse eksperimendi andmetega. Täpsustatakse rekombinatsiooniprotsesside mehhanisme.

V. SALOMATOV, N. KRISTOFFEL

LOCALIZED ONE-ELECTRON STATES OF THE KCl CRYSTAL WITH A DIVALENT ACTIVATOR

II. The Results of the Calculation for the System KCl—Eu²⁺

Using the method developed in [1], the set of one-electron localized levels for the KCl—Eu²⁺-centre is calculated. The results are compared with experimental data, and the mechanisms of the recombinational processes are specified.