

УДК 535.338.4

ФИЗИКА

С. И. ИЗЮМСКИЙ

ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ ЧИСТЫМИ КРИСТАЛЛАМИ KCl

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 28 V 1970)

Валентные электроны катионов квазиинионных (частично с ковалентной связью) кристаллов под действием энергии связи возмущаются. В молекулах кристалла это вызывает уменьшение энергии ионизации атомов. Остаточный потенциал ионизации (о.п.и.) катиона (ΔU_i^0) может быть в первом приближении вычислен по формуле

$$\Delta U_i^0 = U_i^0 - (W_e/n), \quad (1)$$

где U_i^0 — потенциал ионизации атома (катиона), W_e — энергия связи катиона в молекуле кристалла, n — валентность катиона.

Для $BaSO_4$, $ZnS \cdot Cr$ установлено, что о.п.и. > 0 и совпадает с шириной запрещенной зоны (з.а.) этих кристаллов, а максимумы полос поглощения и излучения энергии — с энергиями нижних возбужденных уровней нейтральных атомов (¹²). Чисто ионные кристаллы имеют о.п.и. < 0 . Из 20 широко известных щелочных галогенидов к ним относятся только Li—, K—, Rb—, CsF, K—, CsCl и CsBr. Поэтому энергия связи валентного электрона (W_e) с диполем K^+Cl^- рассчитывалась пропорциональным геометрическим построением ($W_e = 7,7$ эв) и по формуле

$$W_e = [2(U_i^0 + A_e^0) - \zeta(r_k + r_a)^2]^{0,5}, \quad (2)$$

где A_e^0 — величина сродства атома галогенида к электрону, ζ — множитель размерности для KCl, близкий к единице, r_k и r_a — радиусы катиона и аниона соответственно ($W_e = 7,49 \div 7,78$ эв).

Эта энергия соответствует наиболее длинноволновому максимуму поглощения (м.п.) невозбужденных кристаллов и ширина з.з. (^{1, 2}). Вариации ее — следствие нарушения принципа Франка — Кондона при межзонных переходах. Для невозбужденных и возбужденных кристаллов KCl от этого м.п. до 14 эв наблюдается шесть общих м.п. с $E \approx 8,0; 8,6; 9,2-9,5; 10,4; 12,2$ и $13,0$ эв (³⁻⁵). Из них два соответствуют переходам валентного 3р-электрона хлора из основного состояния ионизованной молекулы KCl ($W_e \approx U_{ик}^0 = 4,34$ эв) на экситонный уровень 5^4D (155 мμ; 8,0 эв) и в зону проводимости — з.п. (143 мμ; 8,67 эв). Последний переход характеризует ширину з.з., которая вычислялась по формуле

$$\Delta U_i^0 = U_{icl}^0 - U_{ик}^0. \quad (3)$$

Следующие три м.п. большей энергии соответствуют переходам в экситонные состояния нейтральных атомов хлора в дефектах решетки. Эти электронные переходы осуществляются с основного уровня $3^2P_{1/2}^0$ на возбужденные 4^2P (135 мμ; 9,2 эв), 4^2D (120 мμ; 10,4 эв) и 5^4D (100 мμ; 12,3 эв). Последний из общих м.п. при 13 эв соответствует межзонному переходу в нейтральном атоме хлора. Все указанные семь м.п., обнаруживаемые в спектрах поглощения возбужденных и невозбужденных кристаллов KCl (³⁻⁵), хорошо совпадают с рассчитанными (рис. 1Б). Для пяти м.п. ошибка составляет менее 1%, а для остальных около 2%. М.п. возбужденных кристаллов KCl с энергией меньше ширины з.з. KCl представлены в основном электронными переходами в нейтральных и коагулировавших атомах калия (рис. 1А) в дефектах решетки или рядом с ними и частично резонансными

переходами через виртуальные уровни (⁶) в нейтральных атомах хлора и однажды ионизованных молекулах KCl.

Электронные резонансные переходы в нейтральных атомах хлора, соответствующие определенным м.п. (⁷), начинаются с основного уровня хлора $3^2P_{3/2}^0$ и заканчиваются на возбужденных 4^2P , 4^4S^0 , 5^2D^0 и 5^2F . Все они происходят при двойном поглощении квантов с энергией 4,64; 5,31; 5,39 и 6,21 эв соответственно. Ошибка между расчетными и экспериментальными результатами менее 1—2%.

Резонансное поглощение энергии возможно и в молекулах K^+Cl^- , если межзонные электронные переходы через виртуальный уровень с $E = 4,33$ эв участвуют в формировании м.п. около 300 мμ (⁷). В таких молекулах возбужденных кристаллов возможны еще два экситонных состояния с $E = 4,9$ и 6,1 эв, которые соответствуют в спектрах м.п. около 200 и 254 мμ (⁷). Все остальные м.п. с энергией менее 4 эв связаны с электронными переходами в атомах калия.

Четырем самым коротковолновым м.п. с длинами волн около 334, 355, 460 и 570 мμ (³, ⁷) соответствуют электронные переходы с основного уровня калия $4^2S_{1/2}$ в.з.п. (поглощение F-центров) через виртуальный уровень с $E = 2,17$ эв (⁶) и на экситонные уровни 3^2D , 4^2F^0 и 5^2D с $E = 2,67$; 3,49 и 3,37 эв соответственно. Так же четыре электронных перехода происходит с резонансного уровня 4^2P^0 . Один из них (в з.п.) дополняет м.п. при 460 мμ, а остальные — на уровнях 5^2D , 4^2F^0 и 4^2D соответствуют м.п. около 590, 660 и 700 мμ. Последний дополняется электронными переходами с уровня 5^2S в з.п. с $E = 1,73$ эв. М.п. с длиной волны около 1 μ может быть объяснен электронными переходами в нейтральных атомах калия с уровня 5^2P^0 в з.п. (970 мμ, 1,28 эв). Кроме перечисленных м.п. в спектрах наблюдаются еще два м.п. с длинами волн около 730 и 850 мμ, которым нет аналогов в рассматриваемых зонных схемах. Существуют указания на коагуляционную природу этих м.п. ((³, ⁵, ⁷) и др.).

Относительно первого из них известно, что ему соответствуют либо анионная вакансия, захватившая два электрона ((⁸) и др.), либо самые мелкие коллоиды — дисперсно распределенные металлические центры ((⁹) и др.), либо две анионные вакансии, захватившие по одному электрону ((¹⁰)). Предположение об одной анионной вакансии с двумя электронами не выдержи-

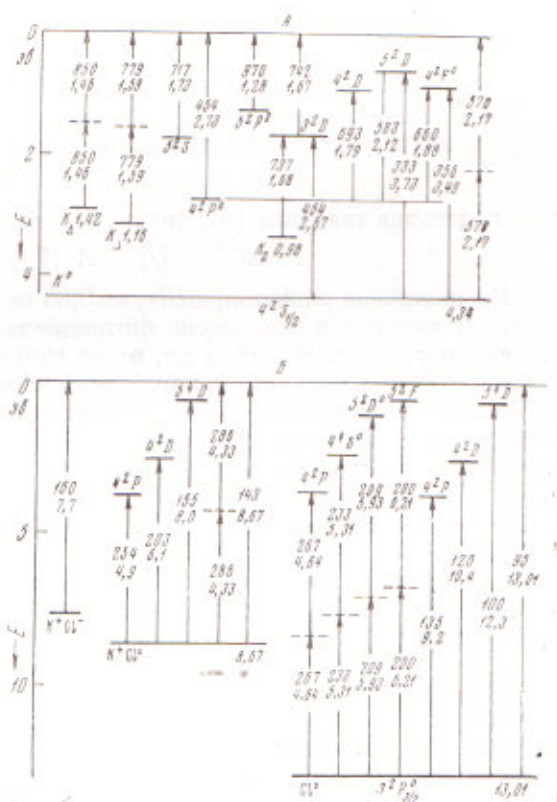


Рис. 1. Зонная схема чистых кристаллов KCl. А — для кристаллов, состоящих из нейтральных (K^0) и коагулированных атомов калия: K_2 — по два, K_1 и K_2 — по три в прямо- и равноугольном положениях; В — для кристаллов, состоящих из нейтральных (K^+Cl^-) и однажды ионизованных (K^+Cl^0) молекул и атомов (Cl^0). Целые числа — обозначают длины волн в мμ, дробные — энергия в эв, штриховые линии — виртуальные уровни по (⁶)

вает критики, так как энергия сродства калия к электрону 0,82 эв, а разрушение этих центров происходит при 1,7 эв. Второе и третье являются фактически выражением одной сущности: это два коагулировавших атома калия — элементарный двойной калиевый коагулят. Предпочтительное расположение его в катионных узлах рядом с двумя анионными вакансиями. В таком коагуляте каждый атом возмущает и притягивает валентный электрон другого с энергией сродства к электрону ($A_n^0 = 0,82$ эв), в результате электроны удаляются от своих атомов. Это уменьшает потенциал ионизации атомов. Благодаря этому возрастает способность атомов притягивать «чужие» электроны, т. е. каждый атом, теряя свой электрон, старается сильнее притянуть электрон другого атома. Таким образом, если потенциал ионизации атома уменьшается на величину сродства атома к электрону, то доля ослабления связи электрона со своим атомом может быть представлена как (A^0/U_i^0) . Очевидно на такую же долю должна возрасти энергия сродства к электрону этого атома, т. е. она может быть записана как $A^0(A^0/U_i^0)$. Поэтому во втором приближении энергия сродства будет иметь возмущенный вид.

$$A^{0*} = A^0 [1 + (A^0/U_i^0)]. \quad (4)$$

Тогда о.п.и. для любого из двух ковалентно взаимодействующих одинаковых атомов калия может быть определен по формуле

$$\Delta U_{i2}^0 = U_i^0 - A_2^{0*}, \quad (5)$$

или, подставив значение (4), получаем для двойного коагулята

$$\Delta U_{i2}^0 = U_i^0 - A^0 (1 + A^0/U_i^0). \quad (6)$$

Вычисленное значение $\Delta U_{iK_2}^0 = 3,36$ эв почти в два раза превышает значение энергии в максимуме поглощения. Оказывается, все дело в том, что почти точно посередине з.з. этого коагулята расположен экситонный уровень 3^2D нейтрального калия. Таким образом поглощение энергии двухатомными коагулятами калия осуществляется путем квазирезонансных электронных переходов с основного уровня коагулята на экситонный квазирезонансный уровень 3^2D и с него в з.п. с энергиями 1,68 и 1,67 эв соответственно. М.п. около 850 мμ очевидно должен принадлежать более сложным тройным коагулятам (¹¹). Они могут иметь прямоугольное ($\square$) и равноугольное (Δ) расположение атомов. Первое соответствует нахождению атомов в катионных узлах. Наиболее возмущенным при этом будет атом в вершине прямого угла. Возмущение его электрона составляет около $1,41 A^0 \approx 1,16$ эв, а о.п.и. такого коагулята будет

$$\Delta U_{i\triangle}^0 = U_i^0 - 1,41 A^0 \approx 3,18 \text{ эв}. \quad (7)$$

В данном случае поглощение энергии очевидно осуществляется через виртуальный уровень посередине з.з., что дает ошибку с экспериментом всего около 2%. Для равноугольного коагулята возмущение валентных электронов одинаково и равно $1,73 A^0$, что для атомов калия составляет 1,42 эв. Поэтому о.п.и. будет

$$\Delta U_{i\Delta}^0 = U_i^0 - 1,73 A^0 = 2,92 \text{ эв}. \quad (8)$$

Если предположить, что и в этом случае происходит резонансный переход через виртуальный уровень посередине зоны, то расхождение с расчетом достигает 5%. Это следует объяснить тем, что не учитывались коагуляты из 4-х и более атомов. Все описанные м.п. и соответствующие им электронные переходы сведены в табл. 1. Из нее следует, что все наблюдавшиеся и проверенные м.п. энергии в кристаллах KCl могут быть хорошо интерпретированы с помощью остаточного потенциала ионизации, возбужденных уровней, потенциала ионизации и энергии сродства к электрону нейтральных атомов, составляющих (квази-) ионный кристалл. Понятие о.п.и. может быть использовано для интерпретации спектров поглощения не только квазионных, но и ионизованных чисто ионных кристаллов и ко-

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные характеристики максимумов поглощения чистых кристаллов KCl при комнатной температуре

Максимумы в спектрах 3-5, 7-9 и др.		Энергия рассчитанных максимумов, эв	ΔE , %	Центры поглощения	Электронные переходы	
λ , мр	E, эв				обозначение	кратность
95	13,0	13,01	< 1	Cl ⁰	в. з. — з. п.	1
102	12,2	12,3	< 1	Cl ⁰	в. з. — 5 ⁴ D	1
119	10,4	10,4	< 1	Cl ⁰	в. з. — 4 ² D	1
130-135	9,2-9,5	9,2	0-3	Cl ⁰	в. з. — 4 ² P	1
144	8,6	8,67	< 1	K ⁺ Cl ⁰ *	в. з. — з. п.	1
155	8,0	8,0	~ 0	K ⁺ Cl ⁰ *	в. з. — 5 ⁴ D	1
155-162	7,65-8,0	7,49-7,78	~ 2	K ⁺ Cl ⁰ *	в. з. — з. п.	1
200	6,2	6,24	< 1	Cl ⁰	в. з. — в. у. — 5 ² F	2
	6,2	6,1	< 2	K ⁺ Cl ⁰ *	в. з. — 4 ² D	1
212	5,85	5,93	< 2	Cl ⁰	в. з. — в. у. — 5 ² D ⁰	2
230	5,39	5,31	< 2	Cl ⁰	в. з. — в. у. — 4 ⁴ S ⁰	2
250-266	4,66-	4,64-	< 1	Cl ⁰	в. з. — в. у. — 4 ² P	2
	-4,96	-4,90	< 2	K ⁺ Cl ⁰ *	в. з. — 4 ² P	1
290-300	4,13-4,27	4,33	1-5	K ⁺ Cl ⁰ *	в. з. — в. у. — з. п.	2
334	3,72	3,73	< 1	K ⁰	в. з. — 5 ² D	1
350-358	3,46-3,54	3,49	~ 1	K ⁰	в. з. — 4 ² F ⁰	1
460	2,70	2,67-	~ 1	K ⁰	в. з. — 3 ² D	1
		-2,73	~ 1	K ⁰	4 ² P — з. п.	1
555-568	2,18-2,22	2,17	~ 1	K ⁰	в. з. — в. у. — з. п.	2
590	2,10	2,12	< 1	K ⁰	4 ² P ⁰ — 5 ² D	1
655-675	1,84-1,89	1,88	~ 1	K ⁰	4 ² P ⁰ — 4 ² F ⁰	1
709	1,75	1,79-	~ 2	K ⁰	4 ² P ⁰ — 4 ² D	1
		-1,73	~ 1	K ⁰	5 ² S — з. п.	1
725-730	1,70-1,71	1,68	< 2	K ⁰	в. з. — 3 ² D — з. п.	2
800-890	1,55-1,39	1,59-	~ 2	K ⁰ _{3L}	в. з. — в. у. — з. п.	2
		-1,46	~ 5	K ⁰ _{3Δ}	в. з. — в. у. — з. п.	2
980	1,27	1,28	< 1	K ⁰	5 ² P ⁰ — з. п.	1

Обозначения: * — возбуждающийся атом ионизованной молекулы; в. з. в. у. и з. п. — валентная зона, виртуальный уровень (по В. Л. Левшину (*)) и зона проводимости соответственно.

агулировавших атомов. Для чистых ионных монокристаллов KCl, у которых о.п.и. < 0, наблюдается единственный м.п., соответствующий электронному переходу из основного состояния молекулы кристалла в зону проводимости. Остальные 21 м.п. соответствуют различным дефектам кристалла, из них 8 — электронным переходам в нейтральных атомах хлора, 5 — в ионизованных молекулах KCl, 8 — в нейтральных и 2 — в коагулировавших атомах калия. Более 50% электронных переходов начинается в валентной зоне и более 30% — имеет резонансную природу.

Автор выражает свою искреннюю благодарность Ч. Б. Луцки и Ю. М. Сайченко за полезные советы.

Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
26 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. С. Соминский, Полупроводники, «Наука», 1967.
- 2 В. В. Соболев, В сборн. Теоретические и экспериментальные исследования физических свойств полупроводниковых материалов и других кристаллов, Кишинев, 1965, стр. 85.
- 3 Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.
- 4 Ж. Ебу, К. Теегарден, D. Dutton, Phys. Rev., 116, 1099 (1959).
- 5 К.-С. К. Ребане, Люминесценция, 2, Тартуский гос. ун-в., Тарту, 1966.
- 6 V. L. Levshin, Proc. Intern. Confer. on Luminescence, Budapest, 1966, 1, Budapest, 1968, p. 39.
- 7 К. Ишибрам, Окраска и люминесценция минералов, ИЛ, 1959.
- 8 Р. В. Поль, Оптика и атомная физика, «Наука», 1966.
- 9 В. В. Удод, ФТТ, 10, 11, 3492 (1968); 11, 7, 2042 (1969).
- 10 Ч. Б. Луцкий, Тр. Инст. физики и астрономии АН ЭССР, № 3, 3 (1955).
- 11 Г. И. Дистлер, ФТТ, 10, 11, 3489 (1968).
- 12 Заявка № ОТ-7381 в ГК по делам ИО при СМ СССР, 1969.