

## ЕЛЕКТРОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА ОСТОВНО-ВАЛЕНТНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛА CsCl

А. Волошиновський<sup>1</sup>, С. Сиротюк<sup>2</sup>, Я. Чернодольський<sup>1</sup>,  
Г. Стриганюк<sup>3</sup>, П. Родний<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

<sup>3</sup>Helmholtz Centre for Environment Research, 15 Permoserstr, 04318, Leipzig, Germany

<sup>4</sup>Санкт-Петербурзький державний політехнічний університет,  
вул. Політехнічна, 29, Санкт-Петербург, 195251, Росія

(Отримано 24 жовтня 2012 р.; в остаточному вигляді — 24 вересня 2013 р.)

Досліджено остовно-валентну люмінесценцію кристала CsCl. Розраховано електронну енергетичну структуру кристала CsCl з використанням методів LDA та GW. Зроблено порівняння розрахункових та експериментальних параметрів остовно-валентної люмінесценції кристала CsCl.

**Ключові слова:** параметри енергетичної структури, зонна структура, парціальна густина станів.

PACS number(s): 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.55.-m, 78.55.Fv

### I. ВСТУП

Дослідження остовно-валентної люмінесценції (ОВЛ) у лужногалогідних кристалах викликають значне зацікавлення як з наукового, так і з практичного поглядів. Остовно-валентні переходи становлять особливий науковий інтерес як новий тип власної люмінесценції у твердих тілах. ОВЛ у лужногалогідних кристалах спричинена випромінювальними переходами між валентною зоною галоїда та найвищою остовною зоною лужного металу. Такі кристали мають коротку тривалість загасання люмінесценції ( $\tau \sim 10^{-9}$  с), високу температурну стабільність інтенсивності люмінесценції та відносно високий світловихід люмінесценції [1].

Необхідною основою для аналізу інформації, отриманої з досліджень остовно-валентної люмінесценції кристалів, є розрахунок їхньої електронної енергетичної структури. Перші спроби розрахунку спектрів ОВЛ ґрунтувалися на кластерних наближеннях [2, 3] і давали певне узгодження між розрахунковими та експериментальними результатами. Їх аналіз базувався на тому, що спектр ОВЛ відтворює густина валентних електронів, а не їхніх парціальних внесків. Зрештою, якщо брати до уваги природу ОВЛ як переходів між валентною зоною та найближчою до неї остовною зоною, то для опису спектра ОВЛ треба виходити з формули:  $I(E) = kP_{if}(E)N_f(E)$ , де  $k$  — стала нормування,  $P_{if}(E)$  — імовірність переходів,  $N_f(E)$  — густина станів, на які відбуваються переходи.

Зрозумілим стає домінування  $N_f(E)$  у формуванні спектральної інтенсивності  $I(E)$ . З урахуванням р-типу остовних дірок ОВ-переходи можуть бути дозволені на стани  $s$ - та  $d$ - типу валентної зони.

Тому наші зусилля були спрямовані на використання розрахункових методів, що дають змогу отримати густина парціальних електронних станів у валентній зоні.

### II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Вивчали люмінесцентні характеристики кристалів при збудженні синхротронним випромінюванням з енергією  $3.5 \div 45$  eV на установці SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина). Станція SUPERLUMI призначена для досліджень люмінесцентних характеристик твердотільних об'єктів при збудженні у ВУФ- та УФ-області синхротронним випромінюванням прискорювача DORIS II. Інтенсивність випромінювання прискорювача становить  $10^{12}$  фотон/сек при середньому значенні струму 100 мА. Пучок синхротронного випромінювання через вхідну щілину шириною 0.5 мм спрямовується в первинний двометровий монохроматор. Монохроматор містить змінні відбивні ґратки: платинову й алюмінієву, що працюють у різних спектральних діапазонах  $30 \div 150$  нм і  $50 \div 330$  нм відповідно. Дисперсія первинного монохроматора дорівнює 0.2 нм/мм. Спектри збудження люмінесценції коректували на спектральний розподіл інтенсивності збуджуючого світла. Люмінесцентне світлення зразків потрапляє на вхідну щілину вторинного монохроматора SpectraPro-300i, який працює в спектральному діапазоні  $200 \div 1000$  нм. Кванти люмінесценції реєстрували фотопомножувачем SI-440-UV, який працює в режимі реєстрації одиночних фотонів. Імпульсний режим роботи синхротронного прискорювача забезпечує ім-

пульси синхротронного випромінювання тривалістю 120 пс, з періодом повторення 210 нс, що дає змогу рееструвати кінетичні параметри люмінесценції з точністю до 0.05 нс, а також здійснювати люмінесцентні вимірювання з розділенням у часі. Докладний опис обладнання станції SUPERLUMI поданий у роботі [4].

### III. ТЕОРІЯ

#### А. Власні функції й власні енергії в наближенні локальної електронної густини.

Електронний енергетичний спектр кристала  $\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_n(\mathbf{k})$  у зоні номер  $n$ , у точці  $\mathbf{k}$  першої зони Бріллюєна шукаємо як розв'язок записаного в імпульсному просторі рівняння Кона–Шема [5]:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left( \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{loc}}^{\text{ps}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{nlloc}}^{\text{ps}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \varepsilon_{n\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}), \quad (1)$$

де  $\mathbf{G}$  — вектори оберненої ґратки,  $V_{\text{H}}$  — кулонів потенціал електронів (потенціал Гартрі),  $V_{\text{xc}}$  — потенціал обмінно-кореляційної взаємодії, залежний від густини електронів,  $V_{\text{loc}}^{\text{ps}}$  — локальний та  $V_{\text{nlloc}}^{\text{ps}}$  — нелокальний складники псевдопотенціалу [6], а  $c_{n\mathbf{k}}$  — коефіцієнти розвинення невідомої псевдохвильової функції електрона в кристалі за плоскими хвилями.

Нелокальний складник псевдопотенціалу задається формулою

$$V_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(\hat{\mathbf{r}}'), \quad (2)$$

де  $Y_{l,m}$  — сферичні гармоніки, а  $l$  — орбітальне квантове число. Проектори  $p_i^l$  представлені аналітично гауссіанами, що дає змогу отримувати коефіцієнти Фур'є нелокального внеску псевдопотенціалу також в аналітичній формі [6]:

$$V_l(\mathbf{g}, \mathbf{g}') = (-1)^l \times \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{g}}) p_i^l(g) h_{i,j}^l p_j^l(g') Y_{l,m}^*(\hat{\mathbf{g}}'), \quad (3)$$

де вектор  $\mathbf{g} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ , а  $g = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|$  — його довжина.

У періодичному кристалі псевдохвильову функцію записуємо так:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (4)$$

де  $\Omega$  — об'єм кристала,  $u_{n\mathbf{k}}$  — періодична (щодо трансляцій на цілі вектори прямої ґратки) функція.

Обмінно-кореляційний потенціал  $V_{\text{xc}}$  був обраний у вигляді аналітичної апроксиманти [7, 8], отриманої в наближенні функціонала електронної густини (LDA — local density approximation), у якому обмінно-кореляційна енергія електронів є сумою обмінного та кореляційного складників:

$$\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}} = \varepsilon_x^{\text{LDA}} + \varepsilon_c^{\text{LDA}}. \quad (5)$$

Кореляційний складник отримали Сеперлі й Алдер [9] за допомогою квантового методу Монте-Карло.

Інтегрування в зоні Бріллюєна проводили за схемою Монкорста–Пака  $8 \times 8 \times 8$ . Для структури CsCl, симетрія якої описується просторовою групою  $Pm\bar{3}m$ , обрана схема передбачає 20 точок у незвідній частині зони. Гранична енергія  $E_{\text{cut}} = 72$  Ry була встановлена шляхом її поступового збільшення до досягнення збіжності значень зонних енергій. Так само обирали схему інтегрування в зоні Бріллюєна, починаючи із сітки  $4 \times 4 \times 4$  і збільшуючи кількість вузлів. Швидке перетворення Фур'є проводили на сітці  $45 \times 45 \times 45$ , кількість точок якої визначається енергією обрізання  $E_{\text{cut}}$ . Парціальні й повні густини електронних станів розраховані за допомогою методу тетраєдрів [10]. Необхідну апроксиманту  $\delta$ -функції взяли у формі Фермі–Дірака.

#### В. Квазічастинкові енергії, отримані за допомогою функції Гріна.

На основі знайдених у підході LDA власних енергій  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  та функцій стану  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  (4) будемо функцію Гріна в реальному просторі та в уявному часі [11],

$$G^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = \begin{cases} i \sum_{n\mathbf{k}}^{\text{occ}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \exp(\varepsilon_{n\mathbf{k}}\tau) & \tau > 0 \\ -i \sum_{n\mathbf{k}}^{\text{unocc}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \exp(\varepsilon_{n\mathbf{k}}\tau) & \tau < 0 \end{cases}. \quad (6)$$

Тепер можемо записати в наближенні хаотичної фази (RPA) незвідний оператор поляризації в реальному просторі та уявному часі

$$P^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = -i G^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) G^{\text{LDA}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; -i\tau). \quad (7)$$

Знайшовши перетворення Фур'є для  $P^0$  в оберненому просторі та для уявної енергії, будемо симетричну діелектричну матрицю в оберненому просторі

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \times P^0(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega). \quad (8)$$

Далі виконуємо інверсію симетричної діелектричної матриці для кожної  $\mathbf{k}$ -точки та кожної уявної енергії й обчислюємо екрановану Кулонову взаємодію в оберненому просторі за такою формулою:

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \times \tilde{\epsilon}^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega). \quad (9)$$

Наступним кроком є перетворення Фур'є  $W$  до реального простору й уявного часу. Тепер можна обчислити оператор власної енергії

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = iG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau)W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau). \quad (10)$$

Далі визначаємо середні значення власної енергії

$$\langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \Sigma(i\tau) | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (11)$$

Нарешті знаходимо квазічастинкові поправки до власних значень LDA в першому порядку теорії за збуренням  $\langle \Sigma - V_{xc}^{LDA} \rangle$ . Для цього застосовуємо розвинення Тейлора для  $\Sigma(\omega)$  щодо  $\omega = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}$

$$\epsilon_{n\mathbf{k}}^{qp} = \epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} + \frac{1}{Z_{n\mathbf{k}}} \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \Sigma(\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}) - V_{xc} | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad (12)$$

де

$$Z_{n\mathbf{k}} = 1 - \frac{d}{d\omega} \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \Sigma(\omega) | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle \Big|_{\omega=\epsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}} \quad (13)$$

Самоузгоджені власні енергії  $\epsilon_{n\mathbf{k}}$  та функції стану  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  кристала CsCl у наближенні LDA були використані як нульове наближення для подальшого розрахунку точніших квазічастинкових енергій  $\epsilon_{n\mathbf{k}}^{qp}$  у формалізмі GW [12].

## IV. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### A. Люмінесцентні дослідження

Кристал CsCl є добре відомим представником системи, що має ОВЛ. Спектри випромінювання та збудження кристала неодноразово вимірювали різними експериментальними групами, використовуючи різноманітні джерела збудження — ВУФ-випромінювання синхротронних джерел, рентгенівське випромінювання, гамма-збудження та інші. З урахуванням спектральної чутливості приймачів, у цілому, експериментальні спектри добре узгоджуються між собою. Типові спектри ОВЛ та її збудження, що ми отримали при використанні синхротронного збудження, наведені на рис. 1.

Тут чітко видно поріг збудження люмінесценції при 14.1 еВ, який зумовлений фотойонізацією  $5pCs^+$  остова, а спектр люмінесценції, в межах нашого припущення, відтворює до певної міри густину електронних станів валентної зони.

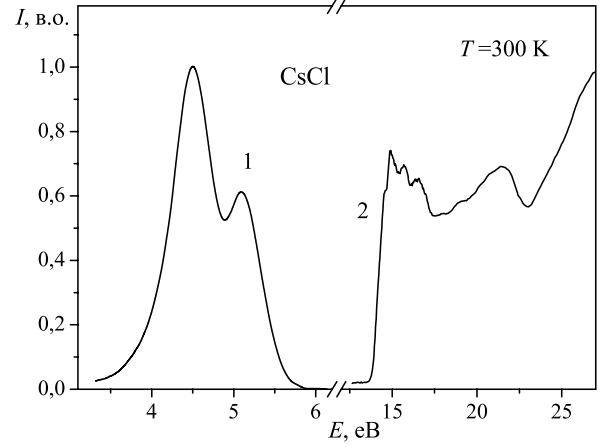


Рис. 1. Спектр ОВЛ (крива 1) та спектр збудження ОВЛ (крива 2) кристала CsCl при  $T = 300$  К.

### B. Енергетична структура

Результати розрахунку енергетичних зон кристала CsCl із використанням методу LDA та методу GW наведено на рис. 2–3 відповідно. Загальні особливості отриманої енергетичної структури добре узгоджуються з результатами, представленими в [13, 14]. Валентну зону кристала CsCl (рис. 2) формують  $3p$ -стани  $Cl^-$ , найвищу остовну зону в області енергій  $-6 \div (-5)$  еВ утворюють  $5p$ -стани  $Cs^+$ . Значення енергетичної щільності  $E_{g2}$  між  $3pCl^-$  валентною зоною та  $5pCs^+$  остовною зоною становить 3.88 еВ (таблиця 1). Ширина валентної зони  $\Delta E_v$  дорівнює 1.19 еВ. Величина забороненої зони  $E_{g1} = 5.12$  еВ (метод LDA). Енергетична відстань між вершинами валентної зони та найвищою остовною зоною ( $\Delta E_v + E_{g2}$ ) відповідає 5.07 еВ. Звідси величина енергії йонізації найвищого остовного рівня  $E_{cc} = \Delta E_v + E_{g2} + E_{g1} = 10.19$  еВ. Аналогічні параметри ОВЛ кристала CsCl визначено з використанням методу GW та наведено в таблиці 1.

	LDA	GW	Експеримент
$E_{cc}$	10.19 еВ	12.7 еВ	14.1 еВ
$E_{g1}$	5.12 еВ	8.32 еВ	8.3 еВ
$E_{g2}$	3.88 еВ	3.2 еВ	4.0 еВ
$\Delta E_v$	1.19 еВ	1.18 еВ	1.8 еВ
$\Delta E_v + E_{g2}$	5.07 еВ	4.38 еВ	5.8 еВ

Таблиця 1. Розраховані методами LDA, GW та експериментальні параметри ОВЛ кристала CsCl.

На рис. 4 зображено розподіл загальної (верхній графік) та парціальних густин станів кристала CsCl. Із розподілу видно, що загальна густина станів валентної зони складається з двох смуг із максимумами при  $-0.68$  eV та  $-0.18$  eV.

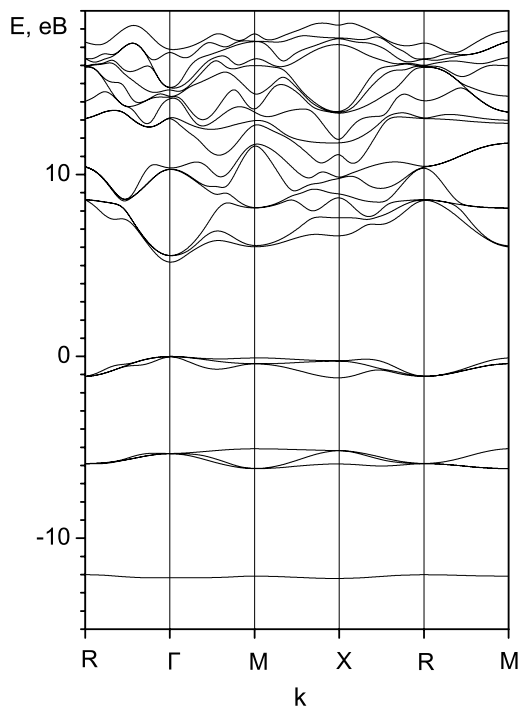


Рис. 2. Електронний енергетичний спектр кристала CsCl, отриманий у наближенні LDA із системи рівнянь (1).

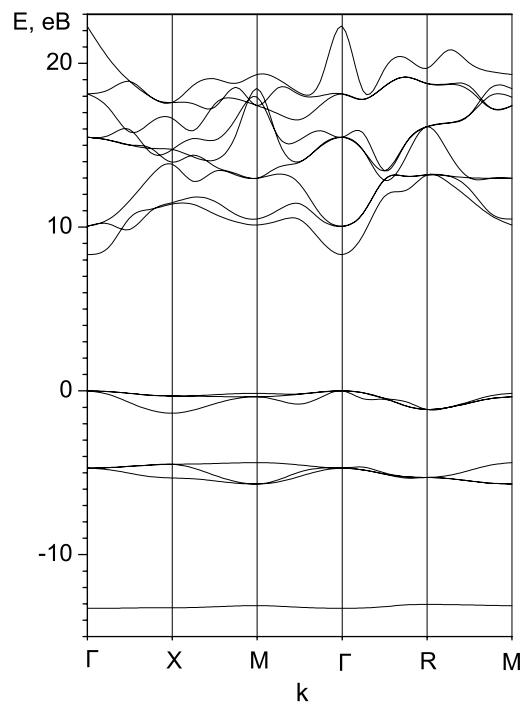


Рис. 3. Електронний енергетичний спектр кристала CsCl, отриманий у наближенні GW з рівнянь (6-11).

Основний внесок у густина станів валентної зони вносять  $p$ -стани  $\text{Cl}^-$ . Густина  $s$ - і  $d$ -станів є значно

меншою. Для розуміння природи ОВЛ необхідно відобразити густину  $s$ - і  $d$ -станів у валентній зоні кристала CsCl (рис. 5). З рис. 5 видно, що густина  $d$ -станів Cs (крива 4) складається із двох смуг із максимумами при  $-0.68$  eV та  $-0.18$  eV та густина  $s$ -станів Cs (крива 3) з однієї смуги з максимумом при  $-0.68$  eV. Вклад  $s$ - (крива 1) та  $d$ - (крива 2) станів Cl у формуванні загальної густини  $s$ - і  $d$ -станів (крива 5) валентної зони кристала CsCl є незначним. Існування  $s$ - і  $d$ -станів у валентній зоні та  $p$ -станів у найближчій остовній зоні дає змогу детальніше відтворити структуру спектра ОВЛ, яка пов'язана з  $s-p$  і  $d-p$ -переходами [15].

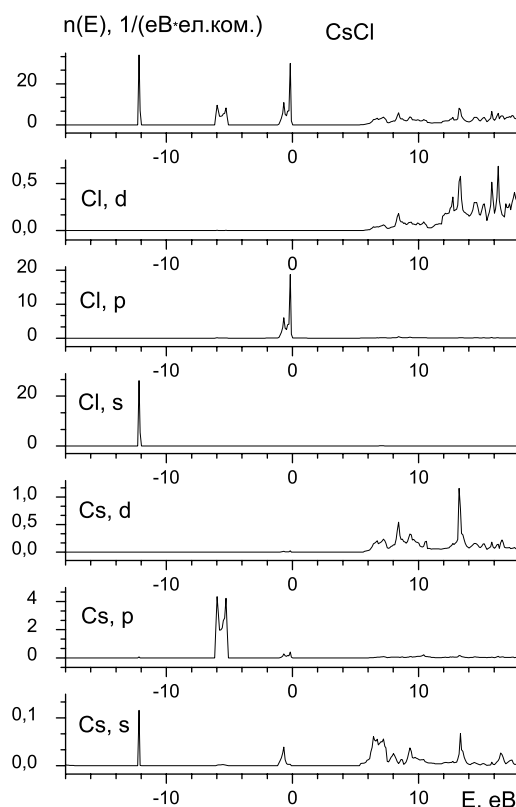


Рис. 4. Загальна та парціальні густини електронних станів кристала CsCl. Парціальні густини в  $1/(\text{eV} \cdot \text{атом})$ .

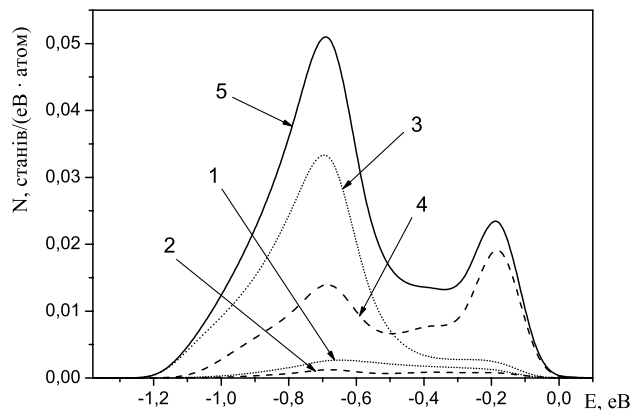


Рис. 5. Парціальні густини  $s$ - станів Cl (крива 1),  $s$ -станів Cs (крива 3),  $d$ -станів Cl (крива 2),  $d$ -станів Cs (крива 4) та загальна густина  $s$ - і  $d$ -станів (крива 5) у валентній зоні кристала CsCl.

**С. Порівняння спектрів ОВЛ із електронною густиною станів**

Люмінесцентні дослідження кристала CsCl при кімнатній температурі показують, що спектр остовно-валентної люмінесценції кристала CsCl характеризується двома смугами з максимумами при 4.5 та 5.1 eV (рис. 6, крива 1), які пов'язані з випромінювальною рекомбінацією остовних дірок Cs з електронами валентної зони Cl.

Порівнюючи форму спектра ОВЛ кристала CsCl (рис. 6, крива 1) та сумарну густину *s*- і *d*-станів у валентній зоні (рис. 6, крива 2), виявили їхню подібність. Така кореляція дає підставу говорити про добру узгодженість результатів та про правильність припущення, що спектри ОВЛ формуються переходами на *s*- і *d*-стани валентної зони кристала CsCl.

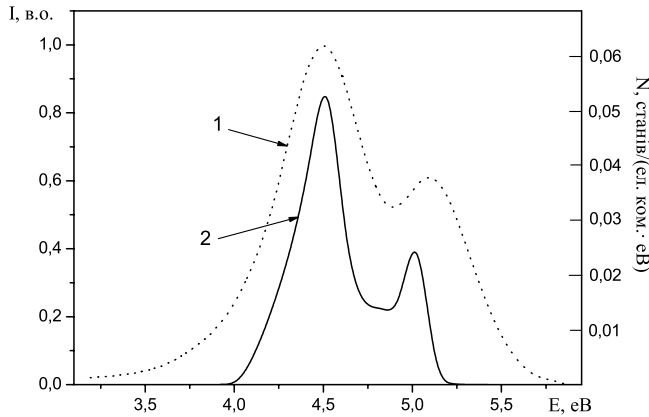


Рис. 6. Остовно-валентна люмінесценція (крива 1) та загальна густина *s*- і *d*-станів у валентній зоні (крива 2) кристала CsCl.

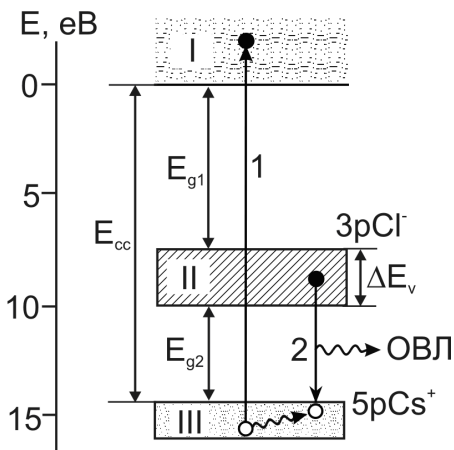


Рис. 7. Схема розміщення енергетичних зон кристала CsCl (1, 2 — переходи, відповідальні за ОВЛ, I — зона провідності; II — валентна зона; III — остовна зона).

На рис. 7 зображено фрагмент зонної енергетичної структури кристала CsCl, а також переходи, що приводять до появи ОВЛ. Перехід 1 пов'язаний із йоніза-

цією  $5pCs^+$ -станів остовної зони. Утворена при цьому дірка релаксує у вершину остовної зони за час  $10^{-12}$  с. Така швидка релаксація дозволяє не враховувати ширини остовної зони при розрахунках форми спектрів ОВЛ. Перехід 2 показує утворення ОВЛ і відбувається за час  $10^{-9}$  с. Отже, на основі наших розрахунків ми можемо стверджувати, що форма спектра ОВЛ відображає не загальну густину електронів у валентній зоні, а тільки парціальну певних електронних станів. Такий підхід дозволяє порівняти остовно-валентні переходи з відомими перехресними рентгенівськими емісійними спектрами.

Рентгенівські емісійні спектри відображають ту чи іншу парціальну густину станів валентної зони залежно від типу рентгенівських переходів. Отже, ОВЛ є певним аналогом рентгенівських переходів стосовно типу переходів та параметрів, які можна визначити на основі аналізу спектрів. Однак остовно-валентні переходи відбуваються практично в оптичному діапазоні спектра з енергією квантів близько кількох eV. Зрозуміло, що це — суттєва відмінність остовно-валентних випромінювальних переходів від рентгенівських, які відбуваються в області сотень eV. Суттєво відрізняються часові параметри ОВЛ від рентгенівських випромінювальних переходів, що видно з аналізу формули:

$$\tau_{mn} = \frac{3\pi\epsilon_0\hbar c^3}{\omega_{mn}^3 |M_{mn}|^2}, \quad (14)$$

де  $\tau_{mn}$  — час випромінювальних переходів,  $M_{mn}$  — дипольний момент,  $\omega_{mn}$  — частота випромінювальних переходів.

Якщо для ОВЛ типові константи  $10^{-9}$  с, то для переходів у рентгенівському діапазоні це вже буде  $\sim 10^{-13}$  с. Такі часи переходів стають порівняльними із часами релаксації безвипромінювальних Оже-переходів ( $10^{-14}$  с). Ось чому рентгенівські та Оже-переходи конкурують між собою. Для переходів в оптичному діапазоні величини  $10^{-9}$  с і  $10^{-14}$  с не є до порівняння, що й зумовлює наявність однієї з умов спостереження ОВЛ — відсутність Оже-переходів, тобто відсутність дуже швидкого каналу безвипромінювальної релаксації електронів валентної зони. Реєстрація в оптичному діапазоні спектра порівняно з рентгенівським діапазоном дозволяє отримати спектри з набагато більшим спектральним розділенням. Та й сама реєстрація оптичних спектрів є доступнішою, ніж рентгенівська емісійна спектроскопія. Доступність вимірювання спектрів ОВЛ, їх високе енергетичне розділення створює оптимальні умови для порівняння експериментальних результатів із розрахунковими і тим самим зробити висновок про коректність застосування певного методу розрахунку до цього типу кристалів.

**V. ВИСНОВКИ**

Із використанням методів LDA та GW розраховано електронну енергетичну структуру кристала

CsCl. Такі обчислені енергетичні параметри остовно-валентної люмінесценції кристалів CsCl, як ширина валентної зони  $\Delta E_v$ , значення енергетичної щільності  $E_{g2}$  між валентною зоною та найвищою остовною зоною, ширина забороненої зони  $E_{g1}$ , енергія йонізації найвищого остовного рівня  $E_{cc}$ , добре узгоджуються

з експериментальними даними. Подібність структури розрахованої густини  $s$ - і  $d$ -станів у валентній зоні та спектрів остовно-валентної люмінесценції кристалів CsCl пов'язана з формуванням ОВЛ за рахунок електронних  $s-p$  і  $d-p$ -переходів із валентної зони в найближчу остовну зону йона цезію.

- 
- [1] P. A. Rodnyi, *Physical Processes in Inorganic Scintillators* (CRC Press LLC, Boca Raton, FL, New York, 1997).
- [2] И. Ф. Бикметов, А. Б. Соболев, Я. А. Валбис, *Физ. тверд. тела* **33**, 3039 (1991).
- [3] А. Б. Соболев, *Расчет спектров кросслюминесценции в кристаллах CsCl, CsBr*, препринт УрО 1 СССР (Свердловск, 1989).
- [4] G. Zimmerer, *Nucl. Instr. Meth.* **308**, 178 (1991).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133, (1965).
- [6] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B.* **43**, 1993, (1991).
- [7] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200, (1980).
- [8] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048, (1981).
- [9] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566, (1980).
- [10] В. В. Немошкаленко, В. Н. Антонов, *Методы вычислительной физики в теории твёрдого тела* (Наукова думка, Киев, 1985).
- [11] M. M. Rieger, L. Steinbeck, I. D. White, H. N. Rojas, R. W. Godby, *Comp. Phys. Commun.* **117**, 211, (1999).
- [12] X. Gonze *et al.*, *Comp. Phys. Commun.* **180**, 2582, (2009).
- [13] А. Ю. Кузнецов, А. Б. Соболев, А. С. Макаров, А. Н. Величко, *Физ. тверд. тела* **47**, 1950 (2005).
- [14] S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **33**, 8706 (1986).
- [15] А. С. Волошиновский *и др.*, *Физ. тверд. тела* **36**, 1666 (1994).

#### ELECTRONIC ENERGY STRUCTURE AND CORE-VALENCE LUMINESCENCE OF CsCl CRYSTAL

A. Voloshinovskii<sup>1</sup>, S. Syrotyuk<sup>2</sup>, Ya. Chornodolskyi<sup>1</sup>, G. Stryganyuk<sup>3</sup>, P. Rodnyi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyryla i Mefodiya St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

*e-mail: chornodolsky@ukr.net,*

<sup>2</sup>*Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandery St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

<sup>3</sup>*Helmholtz Centre for Environment Research, 15, Permoserstr, 04318 Leipzig, Germany*

<sup>4</sup>*St. Petersburg State Polytechnical University, 29, Polytechnicheskaya St., St. Petersburg, RU-195251, Russia*

Core-valence luminescence of CsCl crystal was investigated. The calculation of electronic energy structure of CsCl crystal is performed using LDA and GW methods. The comparison of the calculated and experimental parameters of the core-valence luminescence of CsCl crystal was performed.