

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПРИМЕСИ $Ce^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ $SrF_2$

© А.Б.Соболев, А.Н.Вараксин, А.Ю.Кузнецов

Уральский политехнический институт,  
620002 Екатеринбург, Россия  
(Поступила в Редакцию 3 ноября 1995 г.  
В окончательной редакции 15 апреля 1996 г.)

Приведены результаты исследования электронной структуры примеси  $Ce^{3+}$  в кристалле  $SrF_2$  с учетом поляризации и релаксации решетки. Расчеты проводились методом внедренного кластера, основанным на синтезе метода рассеянных волн и метода молекулярной статистики. Обсуждается влияние на результаты расчетов размеров рассматриваемых кластеров и учета деформации решетки, производимой заряженным дефектом. Проведено исследование пространственной структуры цериевых центров в флюорите стронция, сделан вывод об энергетической выгоды компенсации цериевого центра междоузельным ионом галоида, находящимся в позиции «nearest neighbor».

Ионы  $Ce^{3+}$  являются активаторами в ряде химических соединений. В настоящее время известно большое количество диэлектриков с примесями  $Ce^{3+}$ , являющихся эффективными сцинтилляторами и широко используемых в качестве твердотельных детекторов ионизирующего излучения [1].

Особенности взаимодействия электромагнитного излучения с подобными кристаллами определяются переходом  $4f$ -электрона  $Ce^{3+}$  в возбужденное состояние  $5d$ . Конечным этапом диссипации энергии возбуждения в этом случае является разрешенный в дипольном приближении переход  $5d \rightarrow 4f$ .

По-видимому, наиболее исследованными из подобных объектов как в экспериментальном [1-3], так и в теоретическом [4-6] аспектах являются кристаллы с относительно простым кристаллическим строением (структурой флюорита):  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $SrCl_2$ . В последние годы появились новые эффективные сцинтилляторы:  $Lu_2SiO_5 : Ce$  [7],  $Gd_2SiO_5 : Ce$  [8],  $LuAlO_3 : Ce$  [9] и др., — имеющие сложную кристаллическую структуру. Теоретические исследования электронной структуры современных цериево-содержащих сцинтилляторов являются сейчас актуальной и практически значимой задачей, поскольку до сих пор нет полной ясности в понимании механизмов люминесценции в этих объектах. Также выявлены некоторые проблемы, ограничивающие использование этих кристаллов в качестве сцинтилляционных детекторов [10].

Для понимания особенностей электронного строения подобных систем полезными могут быть результаты относительно простых кластерных расчетов [11]. Данные методы позволяют описать взаимодействие широко делокализованных  $5d$ -состояний примесного иона с окружением, однако вопрос о точном количественном описании взаимного положения  $4f$ - и  $5d$ -состояний заслуживает специального изучения, поскольку ответ на него сильно зависит от вычислительной схемы, лежащей в основе кластерной модели.

Цель данной работы состояла в изучении электронного строения примеси  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{SrF}_2$ . Данный кристалл может служить тестовой системой для понимания возможностей существующих методов в описании спектров поглощения и эмиссии редкоземельного иона в широком классе диэлектриков.

## 1. Параметры расчетов и постановка задачи

Кристаллы  $\text{SrF}_2$  относятся к пространственной группе  $O_h^5$  (структурная группа флюорита). При введении примеси редкоземельного элемента (РЗЭ) она замещает в структурной группе  $\text{SrF}_8$  ион стронция с образованием кубического центра (локальная симметрия дефекта  $O_h$ ). При этом необходимо рассматривать ситуацию, связанную с зарядовой компенсацией замещения двухвалентного иона трехвалентным. Зарядовая компенсация может осуществляться различными способами, в том числе неконтролируемыми примесями роста. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в номинально чистых кристаллах эта компенсация осуществляется путем образования локально компенсированных центров  $[\text{Ce}^{3+} - \text{F}_i^-]$ , где  $\text{F}_i^-$  — междуузельный ион галоида [3,5], причем преобладающими в этом случае могут являться тетрагональные и тригональные центры. В первом случае зарядокомпенсирующий ион галоида занимает ближайший кубический интерстициал (nearest neighbor (NN-позиция)), локальная симметрия  $C_{4v}$ , а во втором — следующий за ближайшим интерстициалом (next nearest neighbor (N $\bar{\text{N}}\text{N}$ -позиция)), локальная симметрия  $C_{3v}$ .

При проведении моделирования электронного строения примеси  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{SrF}_2$  мы пытались проанализировать проблему в двух аспектах.

1) Примесь  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающая регулярный ион  $\text{Sr}^{2+}$ , является заряженным дефектом относительно идеальной решетки. При этом эффекты релаксации окружающих ионов могут играть важную роль в формировании электронного строения самой примеси [4]. В действительности заряженный дефект  $\text{Ce}^{3+}$  компенсируется междуузельным ионом  $\text{F}_i^-$  [3]. В результате образуется нейтральный дефект, который не поляризует дальние от дефекта области кристалла, но сильно искажает ближайшее окружение.

2) При описании спектра иона в кристалле используется большое количество приближений; зачастую степень влияния на результат внутренних погрешностей модели неясна. В этом плане принципиально важным является выяснение возможностей метода расчета описать электронное строение изолированного иона.

Далее приведены полученные нами результаты с учетом обсуждения указанных вопросов.

## 2. Расчет электронного строения изолированного иона $\text{Ce}^{3+}$ в рамках метода рассеянных волн

Как известно, метод рассеянных волн (РВ) основан на приближении функционала локальной плотности и при учете SIC (self-interaction correction) дает описание основного состояния многоэлектронной системы, но, строго говоря, неприменим к описанию возбуждений [12]. Кроме этого релятивистские эффекты для иона  $\text{Ce}^{3+}$ , которые не учитываются в нашем варианте программы, играют важную роль во взаимном расположении  $5d$ - и  $4f$ -состояний. По оценке [11], величина релятивистского сдвига составляет приблизительно  $4.6\text{eV}$ . Очевидно, указанные эффекты носят квазиатомный характер и могут быть проанализированы на примере рассмотрения электронного строения изолированного иона.

Для расчетов электронного строения изолированного иона  $\text{Ce}^{3+}$  мы использовали метод РВ в кластерном варианте в сравнении с данными, полученными с использованием известных программ расчетов атомов (ионов). Рассматривалась квазимолекула — ион  $\text{Ce}^{3+}$ , окруженный восьмью вакансиями  $V$ , представляющими собой пустые сферы «muffin-tin» (МТ), имеющие симметрию  $O_h$ . Использовались следующие параметры парциального разложения:  $l_{\text{max}}(\text{Ce}^{3+}) = 3$  и  $l_{\text{max}}(V) = 1$ .

МТ-радиус  $\text{Ce}^{3+}$  варьировался в пределах  $1.2$ – $1.4\text{Å}$  при сохранении расстояния  $\text{Ce}^{3+}$ –пустая сфера (вакансия) равным  $1.5\text{Å}$ .

Для расчетов  $4f^1$ -состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$  один электрон помещался на молекулярную орбиталь (МО)  $a_{2u}$ , а для расчетов  $5d^1$ -состояния  $\text{Ce}^{3+}$  МО  $t_{2g}$  заселялась одним электроном (табл. 1). Сопоставление данных в колонках А, В табл. 1 показывает, что учет релятивистских

Таблица 1

Энергетические параметры (eV) свободного иона  $\text{Ce}^{3+}$  по данным расчетов различными методами

Энергии	А	В	С	Д	Е
$E(4f)$	-37.81	-42.85	-37.9	-27.6	-27.8
$E(5d)$	-29.59	-30.48	-29.9	-35.7	-35.6
$D_E$	8.22	11.37	8.0	8.1	8.2
$P_E$	5.7	8.57	-	-	11.21*

Примечание.  $P_E = E(5d) - E(4f)$  — энергия  $4f$ – $5d$ -перехода, полученная как разность полных энергий;  $D_E = E(5d) - E(4f)$  — энергия  $4f$ – $5d$ -перехода, полученная как разность одноэлектронных энергий. \* Расчет с учетом переходного состояния. А — полностью релятивистский метод Хартри–Фока, В — нерелятивистский метод Хартри–Фока, С — программа расчетов атомов [13], релятивистский вариант, Д — то же, что и С, нерелятивистский случай; Е — кластерный метод рассеянных волн, нерелятивистский случай. Данные А, В предоставил Андриессен (J. Andriessen, IRI Delft) на основании расчетов по программе Gaussian. Данные С цитируются по работе [11]. За нуль отсчета энергии в колонках Д, Е принята энергия  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $5s$ -состояния. Экспериментальное значение энергии поглощения свободного иона  $\text{Ce}^{3+}$  составляет  $\approx 6.2\text{eV}$  [4].

эффектов в  $4f$ -оболочке при использовании программ, основанных на приближении Хартри-Фока, является существенным для корректного описания энергии поглощения иона  $\text{Ce}^{3+}$ . При этом разумное согласие с экспериментом наблюдается только в том случае, если пользоваться разностью полных энергий. Результаты, приведенные в колонках С, D, получены методами, основанными на локальном приближении к обменно-корреляционному потенциалу. Применение процедуры переходного состояния дает величину для оценки перехода  $E_{4f} - E_{5d}$ , близкую к той, которая получается в методе Хартри-Фока без учета релятивистских эффектов. Однако для дальнейших рассуждений наиболее интересным является тот факт, что в этом случае разность одноэлектронных энергий близка к той, которая получается в полностью релятивистском методе Хартри-Фока.

По-видимому, данный результат является следствием компенсации релятивистских эффектов введением локального обменно-корреляционного потенциала. Подобные соображения о том, что простой метод Хартри должен быть приемлемым при нерелятивистском рассмотрении, высказывались для РЗЭ еще в 1972 году [14]. Полученные данные дают нам основание использовать метод РВ при описании иона  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах, пользуясь для оценок экспериментальных параметров спектров эмиссии и поглощения разностью одноэлектронных энергий, полученных в основном состоянии без учета релятивистских эффектов. Полученные в этом случае оценки энергий поглощения должны быть сопоставимы с результатами, которые могут быть получены в рамках полностью релятивистского метода Хартри-Фока, и давать оценку сверху (составляющую  $\approx 2 \text{ eV}$ ) для соответствующих экспериментальных значений (табл. 1).

### 3. Расчеты пространственной структуры цериевых дефектов в кристалле $\text{SrF}_2$ методом молекулярной статистики

С экспериментальной и теоретической точек зрения актуальным является вопрос о пространственной структуре простейшего комплекса-диполя ( $\text{Ce}^{3+} - \text{F}_i^-$ ).

Методом молекулярной статистики с использованием компьютерного пакета MOLSTAT [15] были проведены расчеты энергий образования и пространственной структуры дефектов, обусловленных замещением иона стронция трехвалентным ионом церия в кристалле  $\text{SrF}_2$ .

Параметры потенциалов парных взаимодействий между ионами кристалла  $\text{SrF}_2$  взяты из [16], а параметры взаимодействия  $\text{Ce}^{3+}$  (состояние  $4f^1$ ) с ионами фтора — из [4]. Параметр решетки (минимальное расстояние между ионами фтора) для выбранных потенциалов равен  $A_0 = 2.890 \text{ \AA}$ . Рассчитанные потенциалы Маделунга  $V^{\text{Mad}}$  на ионах стронция, фтора и в центре пустого междоузлия в идеальном кристалле равны  $-0.6905$ ,  $+0.3715$  и  $-0.0525$  а.е. соответственно.

Нами были рассмотрены ситуации замещения двухвалентного иона стронция трехвалентным ионом церия и одиночный ион фтора в междоузлии фторной подрешетки, а также конфигурации диполей  $[\text{Ce}^{3+} - \text{F}_i^-]$ , являющихся ближайшими (NN) и вторыми (NNN) соседями. Часть расчетных результатов (для диполя NN) приведена в табл. 2.

Таблица 2

Диполь NN  $Ce^{3+}-F$ . Энергия образования диполя равна  $-23.96$  eV

Тип иона	Координата иона в нерелаксированной решетке*			Смещение иона*			Потенциал Маделунга в нерелаксированной решетке, а.е.	Потенциал Маделунга после релаксации, а.е.
	X	Y	Z	X	Y	Z		
$Ce^{+}$	0	0	0	+0.049	0.000	0.000	-0.8731	-0.9456
$F_i^{-}$	1	0	0	-0.078	0.000	0.000	+0.1300	+0.3073
$F^{-}$	-0.5	0.5	0.5	+0.011	-0.020	-0.020	+0.4722	+0.3883
$F^{-}$	0.5	0.5	0.5	-0.052	+0.030	+0.030	+0.3715	+0.3938
$F^{-}$	1.5	0.5	0.5	+0.020	+0.024	+0.024	+0.2708	+0.3725
$Sr^{2+}$	-1	1	0	-0.007	+0.005	0.000	-0.6431	-0.6850
$Sr^{2+}$	0	1	1	-0.005	+0.019	+0.019	-0.6668	-0.6919
$Sr^{2+}$	1	0	1	+0.012	0.000	-0.028	-0.7440	-0.6886
$Sr^{2+}$	2	0	0	-0.030	0.000	0.000	-0.7818	-0.6927
$Sr^{2+}$	-2	0	0	0.000	0.000	0.000	-0.6601	-0.6868
$F^{-}$	-1.5	0.5	0.5	+0.004	+0.001	+0.001	+0.4113	+0.3755
$F^{-}$	-0.5	0.5	1.5	-0.006	+0.001	-0.006	+0.3978	+0.3754
$F^{-}$	0.5	0.5	1.5	-0.003	+0.003	-0.001	+0.3715	+0.3670
$F^{-}$	1.5	0.5	1.5	-0.002	0.000	+0.001	+0.3452	+0.3652
$F^{-}$	2.5	0.5	0.5	+0.001	+0.001	+0.001	+0.3317	+0.3647

\* Координата и смещение заданы в единицах параметра решетки  $A_0$ .

Таблица 3

Основные параметры электронного строения иона  $Ce^{3+}$  ( $4f^1$ ) в кристалле  $SrF_2$  по данным кластерного моделирования (eV)

Относительные энергии	Симметрия $O_h$			Симметрия $C_{4v}$
	$[CeV_6F_8]$ без учета релаксации	$[CeV_6F_8]$ с учетом релаксации	$[CeSr_{12}V_{12}F_{32}]$ без учета релаксации	
$Ce^{3+} : E(4f^1) - F_{2p}$	1.77	3.19	1.30	2.51
$Ce^{3+} : E(4f^1) - E(5d)$	6.84	6.91	6.06	6.47
$E(e_g) - E(t_{2g})$	1.07	1.19	0.92	1.27
			$[CeSr_{12}V_{12}F_{32}]$ с учетом релаксации	
				3.12
				6.64
				-

В [4] проведены расчеты разности энергий связи NN- и NNN-цериевых комплексов в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Они оказались равными 0.886 и 0.209 eV соответственно. Наше значение (0.42 eV) для  $\text{SrF}_2$  лежит в промежутке между этими значениями.

Известные нам экспериментальные данные [3] говорят о преимущественном образовании NN-комплексов в кристалле  $\text{CaF}_2$  при температуре жидкого азота. Это согласуется с расчетами [4] для  $\text{CaF}_2$ . При переходе к кристаллу  $\text{SrF}_2$  (увеличение параметра решетки) стабильность NN-комплекса должна уменьшаться [6,17], однако, исходя из того факта, что спектры поглощения для кристаллов  $\text{CaF}_2 : \text{Ce}$  и  $\text{SrF}_2 : \text{Ce}$  близки [2], и основываясь на данных наших расчетов, мы полагаем наиболее выгодным NN-комплекс и для кристалла  $\text{SrF}_2 : \text{Ce}$ .

NN-комплекс является в целом нейтральным дефектом кристаллической решетки; однако, будучи образованным парой «мощных» заряженных дефектов, он производит достаточно сильное искажение кристаллической решетки в непосредственной близости от себя.

Рассмотрим кратко характер и величину релаксации решетки вблизи NN-комплекса ( $\text{Ce}^{3+} - \text{F}^-$ ) в кристалле  $\text{SrF}_2$ . В расчетах по программе MOLSTAT мы использовали двухцентровую генерацию решетки: один центр расположен на ионе  $\text{Ce}^{3+}$  (координаты 0,0,0 в единицах  $A_0$ ), второй центр находится на междуузельном ионе фтора (координаты 1,0,0). Вследствие этого координационные сферы, на которых располагаются ионы, окружающие диполь, представляют собой «гантели» с центрами в указанных ионах.

Первая координационная сфера образована двенадцатью ионами фтора, окружающими ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{F}^-$ . В силу условий симметрии задачи неэквивалентными из них будут три иона; их смещения приведены в табл. 2. Наибольшие по абсолютной величине смещения испытывают ионы фтора, расположенные между  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{F}^-$  ( $x$ -координата этих ионов равна 0.5). Их смещения по абсолютной величине равны 6.5% от параметра решетки  $A_0$ . Остальные ионы первой координационной сферы имеют смещения порядка 3–4%  $A_0$ . Вторая координационная сфера образована тринадцатью ионами стронция, из них пять ионов располагаются вокруг междуузельного иона фтора (на расстоянии  $A_0$  от него), а восемь ионов — вокруг иона замещения  $\text{Ce}^{3+}$  (на расстоянии  $A_0\sqrt{2}$  от него). Смещения неэквивалентных ионов второй сферы приведены в табл. 2 (строки 6–9). Смещения этих ионов уже не превышают 3%  $A_0$  (у большинства еще меньше). В этой же таблице в строке 10 приведены смещения иона Sr, расположенного с другой стороны от  $\text{Ce}^{3+}$ . Третья сфера состоит из 32 ионов фтора, имеющих характерные  $x$ -координаты, равные  $-1.5$  для четырех ионов,  $-0.5$  для восьми,  $+1.5$  для восьми и  $+2.5$  для четырех ионов. Смещения этих ионов достаточно малы (не превышают 1%). Следует отметить довольно большие смещения, которые испытывают ионы, образующие сам диполь: ион  $\text{Ce}^{3+}$  смещается по направлению к междуузельному иону фтора на 4.9%, а междуузельный ион фтора смещается в сторону иона  $\text{Ce}^{3+}$  на 7.8%  $A_0$  (эти смещения показаны в табл. 2, строки 1 и 2).

В работе произведен также расчет постоянных Маделунга на ионах, образующих диполь, и на ионах ближайшего окружения. Данные рас-

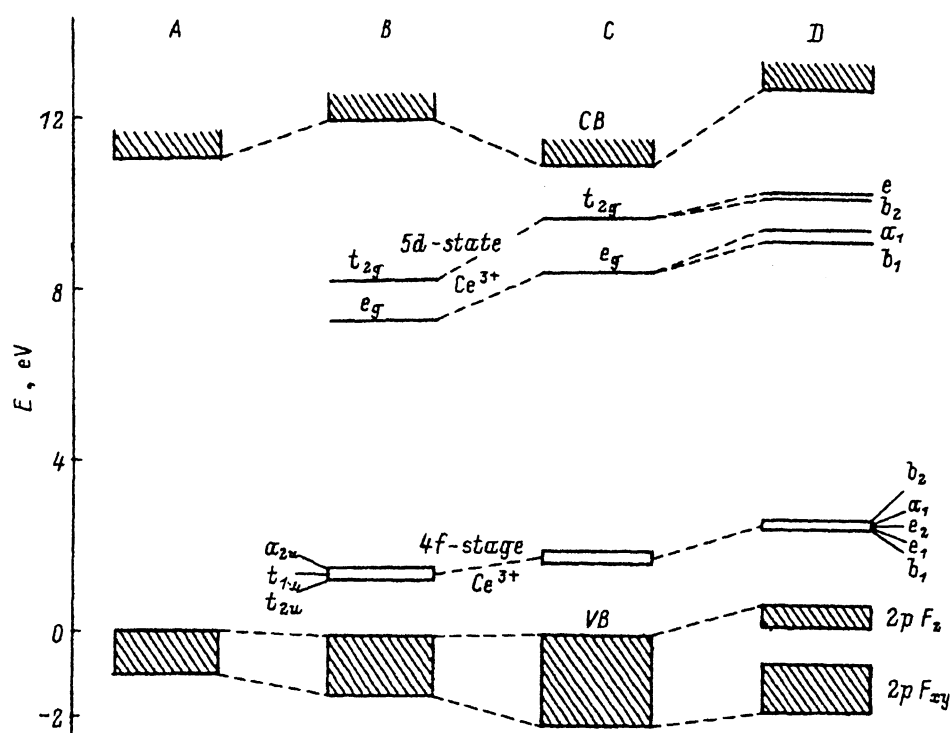
четов (табл. 2) показывают, что 1) изменение потенциала Маделунга на междуузельном ионе фтора при образовании диполя (по сравнению с потенциалом Маделунга пустого междуузлия) равно  $+0.3598$  а.е., а на ионе  $\text{Ce}^{3+}$  (по сравнению с потенциалом  $\text{Sr}^{2+}$  в идеальной решетке) составляет  $-0.2551$  а.е.; 2) изменение потенциала Маделунга на междуузельном ионе фтора за счет релаксации решетки составляет порядка  $+0.1773$  а.е., аналогичное изменение потенциала Маделунга на ионе  $\text{Ce}^{3+}$  за счет релаксации оказывается вполтину меньше; 3) релаксация решетки сводит практически на нет все различия в потенциалах Маделунга окружающих ионов, существовавшие в нерелаксированной решетке.

#### 4. Результаты кластерных расчетов примеси $\text{Ce}^{3+}$ в $\text{SrF}_2$

Для моделирования примеси  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{SrF}_2$ , исходя из анализа экспериментальных данных [2,3] и опираясь на результаты расчетов методом молекулярной статики (раздел 3 настоящей работы), мы рассматривали кластеры  $[\text{CeV}_6\text{F}_8]$  с точечной группой симметрии  $O_h$  и кластеры  $[\text{CeV}_6\text{F}_8\text{Sr}_{12}\text{F}_{24}\text{V}_8] = [\text{CeSr}_{12}\text{V}_{12}\text{F}_{32}]$  ( $C_{4v}$ ), образующиеся при замещении иона  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{SrF}_2$ . Использовалась модель кластера, внедренного в решетку точечных зарядов [18].

Для учета релаксации окружающих дефект ионов позиции ионов в кластере и параметры внешнего кулоновского поля корректировались в соответствии с данными, рассчитанными по программе MOLSTAT. Моделировалось  $4f^1$ -состояние иона  $\text{Ce}^{3+}$ , при этом внешний электрон помещался на молекулярную орбиталь  $t_{2u}$ . Как показано в [19], величина  $E_g$ , получающаяся в кластерном расчете фрагментов идеального кристалла  $\text{SrF}_2$  с использованием локального потенциала, ниже приблизительно на 50%, а с использованием SIC в квазиатомном варианте выше приблизительно на 30% от соответствующего экспериментального значения. В то же время правильное получение в расчете экспериментального значения  $E_g$  носит принципиальный характер. Поскольку вакантное  $5d$ -состояние иона  $\text{Ce}^{3+}$  лежит в окрестности зоны проводимости (ЗП); неверное положение в модели этой величины ведет к нефизической гибридизации  $\text{Ce}^{3+}$   $5d$ -состояния с  $4s$ -состояниями МТ-сфер, центрированных в междуузлиях, и  $4d$ -состояниями иона  $\text{Sr}^{2+}$ , формирующими дно ЗП [20]. Для коррекции  $E_g$  мы использовали процедуру, аналогичную использованной в работе [21]. В предположении, что погрешность в описании диэлектрической щели кристалла целиком связана с SIC-эффектом, для компенсации этой ошибки в потенциал МТ-сфер Sr и V вводилась постоянная аддитивная экранирующая добавка  $\langle dv_i \rangle$ , величина которой подбиралась из условия совпадения экспериментального и теоретического значений  $E_g$ . Полученные при этом значения составили  $\langle dv_{\text{Sr}} \rangle = 0.33$  а.е. и  $\langle dv_{\text{V}} \rangle = 0.35$  а.е. Значения основных параметров электронного строения иона  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{SrF}_2$ , полученные в рамках кластерного моделирования, приведены в табл. 3.

Обсудим подробное влияние размерных эффектов на полученные результаты. Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что увеличение размеров кластера приводит к уменьшению приблизительно на



Одноэлектронные диаграммы кластеров, моделирующих электронное строение примеси  $Ce^{3+}$  в кристаллах  $SeF_2$ .

A — случай идеального кристалла, кластер  $[Sr_{13}V_{12}F_{32}]$  (точечная группа симметрии  $O_h$ ), B — кластер  $[CeSr_{12}V_{12}F_{32}]$  ( $O_h$ ), расчет без учета релаксации решетки, C — кластер  $[CeSr_{12}V_{12}F_{32}]$  ( $O_h$ ), расчет с учетом релаксации решетки, D — кластер  $[CeV_6F_8]$  ( $C_{4v}$ ), расчет с учетом релаксации решетки.

0.5 eV разницы между 4f- и 5d-состояниями  $Ce^{3+}$ . Полученное изменение связано со сравнительно высокой степенью пространственного распределения 5d-состояний, а следовательно, и с возникающими погрешностями при описании этих состояний кластерами небольших размеров. Учет релаксации в кластерах октаэдрической симметрии, с точки зрения электронного строения самой примеси, приводит в основном к увеличению значения величины расщепления 5d-состояний октаэдрическим кристаллическим полем  $10Dq$ . Этот расчетный результат связан с тем, что хорошо локализованные 4f-состояния  $Ce^{3+}$  слабо чувствуют сдвиги окружающих ионов, в то время как величина расщепления делокализованных 5d-состояний обратно пропорциональна  $r^5$ , где  $r$  — расстояние металл-лиганд [22].

Метод внедренного кластера в принципе позволяет сопоставить полученные данные для фрагментов идеального кристалла и для дефекта и тем самым установить положение состояний дефекта относительно валентной зоны идеального кристалла (см. рисунок). Полученные данные показывают, что в данном аспекте учет релаксации играет определяющую роль. Результирующее положение 4f<sup>1</sup>-состояния  $Ce^{3+}$  в первую очередь определяется суммарным действием двух эффектов: увеличением маделунговского потенциала в позиции иона при замеще-



нии иона  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ce}^{3+}$  и уменьшением соответствующих вкладов на ионах  $\text{F}^-$ , составляющих ближайшее окружение примеси.

Сравним полученные нами результаты с известными из литературы экспериментальными данными. Очевидно, что наиболее корректно проводить сравнение по относительным параметрам. Полученное нами расчетное значение расщепления уровня  $5d$  в кубическом поле ( $1.27\text{eV}$ ) удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением  $1.38\text{eV}$  [2]. Проанализируем данные, полученные в результате расчетов по расщеплению уровней  $t_{2g}$  и  $e_g$  при понижении локальной симметрии от  $O_h$  к  $C_{4v}$ . Из практики и теории известно [22], что в подавляющем большинстве неорганических соединений искажение энергетических уровней вследствие понижения симметрии можно рассматривать как возмущающее действие или как дальнейшее расщепление по отношению к уровням кубического поля. При этом расщепления, вызванные понижением симметрии, сравнимы со спин-орбитальным расщеплением и практически на порядок меньше, чем расщепление в кубическом поле. Полученные нами результаты находятся в соответствии с этим положением. Наши расчеты были проведены без учета спин-орбитального (SL) расщепления. SL-взаимодействие в  $5d$ -оболочке для случая тетрагонального поля должно приводить к расщеплению уровня  $e$  на два подуровня. Таким образом, для нашего случая с учетом кристаллического и SL-расщеплений должны существовать пять полос поглощения, что согласуется с интерпретацией экспериментальных результатов в работе [13]. Оценивая SL-расщепление с использованием известной приближенной формулы для фактора SL-расщепления  $\xi$  для случая редкоземельных ионов [23]

$$\xi_{5d} = 0.00312(Z - 35)^4 \text{ cm}^{-1},$$

получаем для церия  $\xi_{5d} = 0.11\text{eV}$ . Тогда, применяя правило интервалов Ланде, используемое для определения энергий SL-уровней [22], получаем, что уровень  $e$ , соответствующий  $5d$ -состоянию  $\text{Ce}^{3+}$  ( $7.91\text{eV}$ ), должен расщепляться на два подуровня:  $8.02$  и  $7.85\text{eV}$ . Полученные нами результаты и экспериментальные данные [2] приведены в табл. 4. Экспериментальные результаты [2] приведены нами в интерпретации [3], проведенной с учетом SL-взаимодействия. Полученные расчетные

Таблица 4

Энергии возбужденного состояния центра  $\text{Ce}^{3+}$  по данным кластерного моделирования для кластера  $[\text{CeSr}_{12}\text{V}_{12}\text{F}_{32}]$  с учетом релаксации решетки в сравнении с экспериментальными данными по оптическому поглощению [2] (eV)

Энергетические уровни	Теория	Эксперимент
$b_1$	4.73	4.17
$a_1$	5.07	-
$b_2$	5.77	6.05
$e'$	5.85	6.24
$e''$	6.02	6.62

П р и м е ч а н и е.  $e'$  и  $e''$  — спин-орбитальное расщепление уровня  $e$ .

данные скорректированы на 2 eV в соответствии с разницей расчетной и экспериментальной величин по энергетическому уровню свободного иона  $\text{Ce}^{3+}$  (табл. 1). Из анализа табл. 4 видно, что результаты моделирования примеси  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{SrF}_2$  качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это позволяет сделать вывод об адекватности используемой теоретической методики в моделировании электронного строения кристаллов фторида стронция, активированного церием, и обосновывает возможность обобщения используемых моделей на расчет примесей редкоземельных элементов в кристаллах с более сложной кристаллической структурой.

Проведение настоящей работы стало возможным благодаря грантам Российского фонда фундаментальных исследований (№ 95-03-08021) и Государственного комитета РФ по высшему образованию.

### Список литературы

- [1] C.W.E van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos, R. Visser. *Nucl. Instr. Meth.* **A348**, 546 (1994).
- [2] E. Loh. *Phys. Rev.* **154**, 2, 270 (1967).
- [3] W.J. Manthey. *Phys. Rev.* **B8**, 9, 4086 (1973).
- [4] R. Visser, J. Andriessen, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. *J. Phys.: Cond. Matter.* **5**, 5887 (1993).
- [5] О.Т. Антоняк, И.В. Китык, Н.С. Пидзырайло. *Опт. и спектр.* **69**, 3, 606 (1990).
- [6] J. Corich, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. *Phys. Rev.* **B25**, 10, 6425 (1982).
- [7] H. Suzuki, T.A. Tombrello, C.L. Melcher, J.S. Schweitzer. *Nucl. Instr. Meth.* **A320**, 263 (1992).
- [8] C.L. Melcher, J.S. Schweitzer. *Nucl. Instr. Meth.* **A314**, 212 (1992).
- [9] W.W. Moses, S.E. Derenzo, A. Fyodorov et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* In press (1995).
- [10] P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A.J.J. Boss, C.L. Melcher. *J. Phys.: Cond. Matter.* **6**, 4167 (1994).
- [11] J. Andriessen, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. *Mol. Phys.* **74**, 3, 535 (1991).
- [12] *Theory of an inhomogeneous electron gas* / Ed. S. Lundqvist, N.H. March. Plenum Press. N.Y. (1983).
- [13] J.P. Desclaux. *Comp. Phys. Commun.* **9**, 31 (1975).
- [14] К. Тейлор, М. Дарби. *Физика редкоземельных соединений*. М. (1974). 376 с.
- [15] J.L. Gavartin, C.R.A. Catlow, A.L. Shluger, A.N. Varaksin, Yu.N. Kolmogorov. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 29 (1992).
- [16] C.R.A. Catlow, M.J. Norget. *Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 1325 (1973).
- [17] К.Е. Wapenaar, C.R.A. Catlow. *Solid State Ionics* **2**, 245 (1981).
- [18] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. *ФТТ* **36**, 12, 3530 (1994).
- [19] А.Б. Соболев. *ФТТ* **35**, 9, 2509 (1993).
- [20] А.Б. Соболев, А.Ю. Кузнецов, А.Н. Вараксин, О.А. Кеда. *ФТТ* **38**, 5, 1564 (1995).
- [21] А.Б. Соболев. *ФТТ* **36**, 10, 2926 (1994).
- [22] А.С. Марфунин. *Введение в физику минералов*. М. (1974). 324 с.
- [23] М.А. Ельяшевич. *Спектры редких земель*. М. (1953). 456 с.