

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

КРОССЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛЕ BaF_2 – РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2013 г. А. С. Мясникова, А. С. Мысовский, Е. А. Раджабов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия

E-mail: sasham@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 22.05.2012 г.

Неэмпирическими методами в рамках модели встроенного кластера с учетом релаксации и поляризации решетки, вызванных наличием остовной дырки, теоретически исследована кросслюминесценция в кристаллах фторида бария. Рассмотрены два подхода к моделированию остовной дырки – в виде дополнительного точечного заряда и в виде $5p$ -состояния иона бария. Расчеты выполнены как методом Хартри–Фока, так и методом функционала плотности. Показано, что деформация решетки, вызванная наличием остовной дырки, приводит к отщеплению от валентной зоны кристалла BaF_2 состояний, локализованных на ионах фтора ближайшего окружения. Полосы кросслюминесценции 5.7, 6.3 и 7.1 эВ обусловлены переходами с этих локализованных состояний. Также показано, что низкоэнергетический край кросслюминесценции образован переходами с состояний, локализованных на ионах второй координационной сферы.

DOI: 10.7868/S0030403413020219

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы фтористого бария выделяются в ряду щелочно-земельных фторидов наличием такого важного свойства, как кросслюминесценция. Наиболее значимая особенность электронной структуры кристалла BaF_2 связана с величиной энергетической щели между заполненными состояниями аниона и катиона, которая более чем в два раза меньше запрещенной зоны. Именно в этом кристалле были впервые обнаружены и интерпретированы остовно-валентные переходы (кросслюминесценция), которые позволяют считать кристаллы фторида бария самым быстрым (со временем затухания менее 1 нс) из известных неорганических сцинтилляторов [1–4]. Кросслюминесценция представляет большой интерес в фундаментальном плане как вид оптических переходов в твердых телах. Поэтому за тридцатилетний срок исследования кросслюминесценции накоплен достаточно большой экспериментальный материал. Так, в последнее десятилетие для изучения собственной люминесценции фторида бария использовались различные виды возбуждения – вакуумное ультрафиолетовое излучение [5, 6], рентгеновское [7, 8], синхротронное [9–11], лазерное [12] и электронное [13, 14]. Однако детали весьма интересных процессов, происходящих во время преобразования энергии возбуждения в кванты собственной люминесценции, остаются неясными. В частности, до сих пор не выяснено, какую роль в процессе кросслюминесценции играет релаксация решетки вблизи остовной дырки

[14–18], да и сам вопрос о локализации остовной дырки остается открытым [19, 20].

Ответы на многие вопросы могут дать теоретические исследования, однако теоретических работ, посвященных исследованию кросслюминесценции в кристаллах фторида бария, очень мало. В первой работе, сделанной в этом направлении, Ермаков и др. [21] рассчитали плотность состояний в заполненных зонах щелочно-земельных фторидов, используя метод разложения функции Грина в непрерывную дробь. В работе [22] были выполнены расчеты методом ЛКАО в кластере $[\text{Ba}^{3+}\text{F}_8]^{5-}$. Для кросслюминесценции было получено 8 разрешенных переходов, сформировавших спектр излучения кристалла. Получено хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных спектров люминесценции. Было предположено, что две полосы свечения в кристалле BaF_2 (5.6 и 6.4 эВ) обусловлены переходами из связывающих и антисвязывающих $2p$ -орбиталей фтора соответственно. Авторы работы [23] самосогласованным нерелятивистским методом $X\alpha$ -рассеянных волн рассчитали электронную структуру молекулярного кластера $[\text{CsCl}_n]$ ($n = 6, 8, 12$). Показано, что структура спектров кросслюминесценции зависит от координационного числа анионов в кристалле: одна основная полоса характерна для структуры каменной соли $[\text{AX}_6]$ (таких как RbF), две полосы – для флюорита и CsCl $[\text{AX}_8]$. Форма рассчитанных спектров хорошо согласуется с экспериментальными данными для кристаллов с различной координацией.

Все расчеты, выполненные в рассмотренных выше работах, были сделаны с использованием небольших кластеров, т.е. в предположении, что кросслюминесценция носит локальный характер. Авторы работы [24] использовали большой кластер $[Ba_{19}F_{32}]^{+6}$ и метод DV-Х α для моделирования спектра люминесценции. Рассчитанный ими спектр кросслюминесценции воспроизводит три максимума экспериментального спектра. При этом было получено, что главный максимум 5.6 эВ образован преимущественно переходами с состояний, локализованных на ближайших к центральному барииу ионах фтора, т.е. остоно-валентные переходы происходят, главным образом, между 5*p*-орбиталями бария и 2*p*-орбиталями ближайших к нему ионов фтора. Оба более высокоэнергетических пика (6.3 и 7.1 эВ) образованы переходами с состояний, локализованных на ионах фтора второй координационной сферы.

Расчеты, выполненные во всех работах, показывают качественное согласие с экспериментом и достаточно точно воспроизводят форму и положение кросслюминесценции. Во всех работах показано, что валентная зона кристалла образована преимущественно 2*p*-состояниями ионов фтора, т.е. гибридизация состояний 5*p*Ba²⁺ и 2*p*F⁻ незначительна, что отличает данный кристалл от других систем (например, CsCl и CsBr [25]). Однако во всех работах имеется существенный недостаток – отсутствие учета поляризации и деформации кристаллической решетки, хотя время свечения достаточно велико для того, чтобы успела произойти электронная и ионная релаксации окружения иона Ba²⁺, содержащего остоновую дырку.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование кросслюминесценции в кристалле фторида бария неэмпирическими методами квантовой химии в рамках модели встроеного молекулярного кластера с учетом релаксации и поляризации решетки, вызванных наличием остоновой дырки.

2. МЕТОДОЛОГИЯ РАСЧЕТОВ

Теоретические расчеты проводились методом встроеного кластера с помощью программного комплекса GUESS [26]. В кристаллической решетке был выделен квантово-механический (QM) кластер, содержащий дефект и его ближайшее окружение. Вокруг этого кластера было выделено ~700 атомов, которые описывались классически с помощью парных потенциалов (классическая область). Квантовый кластер и классическая область были окружены ~7000 точечных неподвижных зарядов для корректного воспроизведения потенциала Маделунга внутри системы. Программа GUESS сама не рассчитывает электрон-

ную структуру QM кластера, но вызывает другую квантово-химическую программу (в данном случае Gaussian 03 [27]) и добавляет классические слагаемые для нахождения полной энергии системы.

Все расчеты были выполнены неэмпирическими методами, выбор которых представляет собой достаточно нетривиальный вопрос. В настоящее время наиболее распространенными неэмпирическими методами являются метод Хартри–Фока (HF) и метод функционала плотности (DFT). С одной стороны, в расчетах методом HF электронные состояния оказываются часто чрезмерно локализованными, а энергии перехода завышенными по причине неучета корреляций. С другой стороны, большинство функционалов плотности дают слишком делокализованные электронные состояния и, следовательно, заниженные энергии переходов. Причина такого поведения – учет нефизического “самодействия” электрона, т.е. кулоновского взаимодействия электрона со своей собственной электронной плотностью. От этого артефакта в большинстве функционалов избавиться не удается.

Имеются также гибридные функционалы, содержащие HF слагаемые наряду со слагаемыми DFT. Так, функционал B3LYP содержит 20% HF обмена и 80% обменного функционала Беке. Данный функционал, разработанный для термохимических расчетов, может с успехом использоваться и для расчетов дефектов в твердом теле. Что касается степени локализации/делокализации электронной плотности, то функционал B3LYP склонен делокализовать ее. Основываясь на расчетах геометрии и оптических свойств точечных дефектов в кристаллах CaF₂ и SrF₂, выполненных в работах [28, 29], можно заключить, что функционал, обеспечивающий правильную степень локализации, должен содержать 40% обмена HF и 60% обмена Беке. Именно этот функционал был использован для расчетов кросслюминесценции в кристалле BaF₂ методом функционала плотности.

В качестве базиса на ионах фтора был выбран стандартный базис Фудзинаги D95. На ионах бария использовался базис LANL2DZ вместе с псевдопотенциалом LANL2 (потенциал Хейя-Вадта с малым остовом [30]). Возбужденные состояния и энергии оптических переходов рассчитывались как методом конфигурационного взаимодействия (CIS) так и методом TD DFT (time-dependent DFT).

Наличие положительных точечных зарядов рядом с границей кластера может исказить распределение электронной плотности основного состояния и конфигурацию одноэлектронных состояний. Чтобы избежать этого, вокруг кластера положительные точечные заряды заменяются на

псевдопотенциалы. Несколько десятков классических ионов бария были заменены на псевдопотенциал LANL1 (псевдопотенциал Хей-Вадта с большим остовом).

Для классической области требуются парные потенциалы. Мы взяли параметры парных бэкинговских потенциалов для кристалла BaF₂ из справочника [31] и слегка модифицировали их для наших целей (табл. 1). А именно подогнули их таким образом, чтобы равновесное значение постоянной решетки, полученное в классическом расчете, совпадало со значением 6.4 Å, а не с экспериментальным значением 6.2 Å. Значение 6.4 Å лучше согласуется с полученным по минимуму полной энергии при моделировании бездефектного кристалла BaF₂ в работах [32, 33]. Кроме того, параметры подгонялись так, чтобы упругие и диэлектрические константы согласовывались с экспериментальными данными.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Расчет кросслюминесценции в кластере [Ba₅F₈]⁺²

Как было отмечено, имеется несколько работ, посвященных теоретическому исследованию кросслюминесценции в кристаллах фторида бария. Существенным недостатком данных работ является неучет релаксации решетки при образовании остовой дырки на центральном ионе бария.

Исходя из предположения о том, что процесс кросслюминесценции носит локальный характер и определяется катионом и его ближайшим анионным окружением, для расчета кросслюминесценции должно быть достаточно кластера, содержащего ион бария и восемь ионов фтора. Однако для того, чтобы кластер был более стехиометричен, было добавлено еще 4 иона бария. Таким образом получился кластер [Ba₅F₈]⁺² с симметрией D_{4h} (рис. 1). В дальнейшем будет показано, что такой кластер удобен для расчета остовой дырки в виде возбужденного состояния, так как процессы релаксации решетки в этом случае не понижают симметрию кластера (при соответствующем выборе возбужденного состояния), и мы имеем возможность сравнить результаты расчетов.

Данная серия расчетов была проведена двумя методами – методом HF и методом DFT, при этом энергии переходов рассчитывались соответственно либо методом CIS (конфигурационное взаимодействие с учетом однократных возбуждений), либо методом TD DFT.

Моделирование остовой дырки в виде точечного положительного заряда. Первоначально была рассчитана равновесная геометрия кластера [Ba₅F₈]³⁺, который содержит остовую дырку. Остовая дырка является высоколежащим возбужденным состоянием, что затрудняет оптими-

Таблица 1. Параметры парных потенциалов

	A, (эВ)	ρ, (Å)	C, (эВ Å ⁶)
Классическая область			
Ba–Ba	6702	0.4105	0.37
Ba–F	1407	0.3285	0.27
F–F	2129	0.1084	88.95
Параметры для интерфейсной области			
Ba _{iface} –Ba _{QM}	5500	0.4105	0.37
Ba _{iface} –F _{QM}	1450	0.3285	0.27
Параметры оболочки			
F	Y, (e)	k, (эВ Å ⁻²)	
	-1.9	19.53	

A, ρ, C – параметры потенциала Бэкингема $U(r) = A \exp(-r/\rho) - C/r^6$, Y – заряд оболочки, k – постоянная упругости

зацию геометрии для нее при использовании методов как HF, так и DFT. Поэтому для того, чтобы оптимизировать геометрию, было сделано следующее приближение. Было предположено, что остовная дырка строго локализована на центральном ионе бария, следовательно, она воздействует на близлежащие ионы фтора как дополнительный точечный положительный заряд, расположенный на катионе, который превращается в Ba³⁺. Поэтому мы поставили дополнительный заряд +1 на остов иона бария и позволили кластеру и решетке релаксировать. Дополнительный точечный положительный заряд создает значитель-

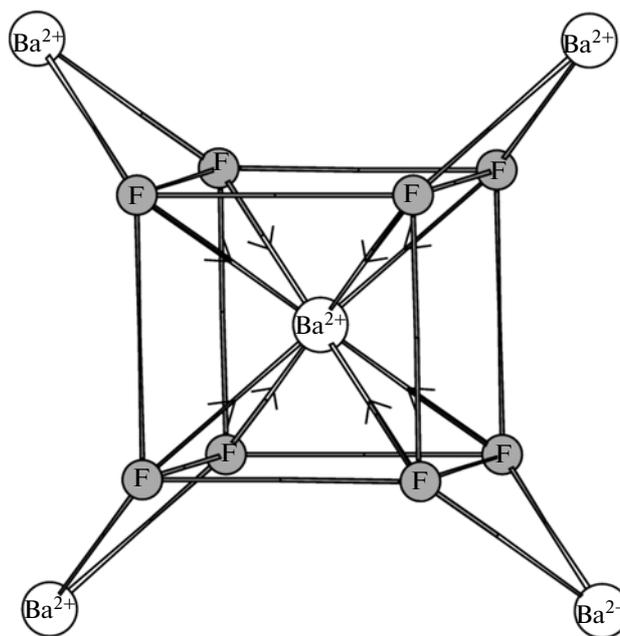


Рис. 1. Кластер [Ba₅F₈]³⁺. Стрелками показано направление смещений ионов фтора при оптимизации геометрии.

Таблица 2. Результаты расчетов в кластере $[\text{Ba}_5\text{F}_8]^{3+}$, остовная дырка смоделирована в виде точечного положительного заряда

Параметр	Метод HF	Метод DFT	Эксперимент
Энергия релаксации, эВ	2.84	3.00	—
Максимальные смещения ионов фтора, Å	0.24	0.26	—
Положение главных максимумов кросслюминесценции, эВ	5.4	6.4	5.7
	6.2	7.6	6.3

ную деформацию ближайшего окружения. Ближайшие анионы сместились по направлению к центральному иону бария при расчете методом HF на 0.24 Å, что составляет 8.7% от a ($a = 2.77$ Å – расстояние $\text{Ba}^{2+}-\text{F}^-$ в бездефектном кристалле). Смещения всех остальных ионов не превысили 0.05 Å. Энергия релаксации (т.е. разность между полными энергиями релаксированного и нерелаксированного дефектов) для дырки на центральном ионе бария составила 2.84 эВ. Сравнительные данные по результатам расчета методами HF и DFT приведены в табл. 2.

С экспериментальной точки зрения интересным является вопрос о форме спектра кросслю-

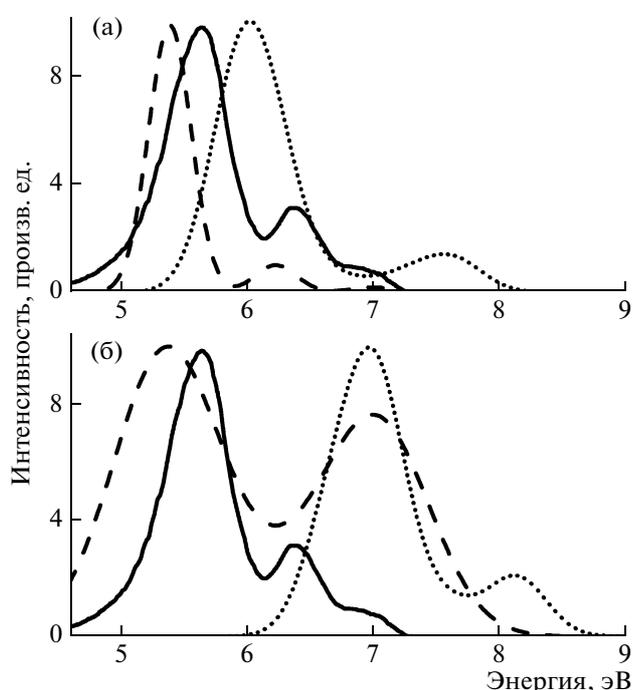


Рис. 2. Рассчитанный спектр кросслюминесценции (штриховая кривая – HF, пунктир – DFT) в сравнении с экспериментальными данными (сплошная кривая): (а) остовная дырка смоделирована в виде точечного положительного заряда, (б) остовная дырка смоделирована в виде возбужденного состояния.

минесценции, так как в отличие от фотоэлектронного спектра валентной зоны кристалла BaF_2 спектр кросслюминесценции обнаруживает два главных максимума (5.7 и 6.3 эВ) и более слабый пик при 7.1 эВ.

Расчет энергий и интенсивностей остовно-валентных переходов был выполнен следующим способом. Так как остовная дырка на $5p$ -состоянии Ba^{2+} является высоковозбужденным состоянием, то невозможно достичь сходимости для этого состояния методом самосогласованного поля (ССП), о чем уже говорилось ранее. Поэтому вместо расчета состояния остовной дырки моделировались дырочные состояния на различных уровнях валентной зоны, и после этого рассчитывались переходы с этих состояний на остовную зону $5p$ Ba^{2+} . Форма спектра в данном подходе определяется вероятностью переходов с остовного дырочного уровня на набор локальных состояний, принадлежащих валентной зоне кристалла. Состояний, соответствующих четным неприводимым представлениям (т.е. тех, для которых дипольный матричный элемент перехода будет отличен от нуля) – двенадцать. Состояния $5p$ -центрального иона бария отделились от остовной зоны кристалла, причем одно из этих состояний направлено вдоль оси симметрии четвертого порядка, а два других оказались вырожденными. Данное расщепление обусловлено только выбором квантового кластера и его симметрией. Энергия переходов на невырожденное состояние на 0.1–0.2 эВ выше, чем энергия переходов на вырожденные состояния, что не привносит существенной ошибки в рассчитанные энергии переходов.

На рис. 2 представлены рассчитанные спектры кросслюминесценции. Интенсивность была нормирована по главному максимуму (5.7 эВ) экспериментального спектра. Спектр кросслюминесценции, рассчитанный методом конфигурационного взаимодействия, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Энергии переходов, рассчитанные методом TD DFT, завышены в среднем на 1 эВ по сравнению с экспериментальными данными, при этом энергия релаксации системы и максимальные смещения ионов фтора оказались несколько выше, чем рассчитанные методом HF. Рассчитанные спектры кросслюминесценции показывают два основных максимума и имеют достаточно хорошее качественное согласие с экспериментом в обоих случаях.

Моделирование остовной дырки в виде $5p$ -состояния иона бария. Остовная дырка образована преимущественно $5p$ -состояниями иона Ba^{2+} , поэтому необходимо также учитывать эффект Яна-Теллера, согласно которому геометрическая конфигурация атомов при наличии асимметричного распределения заряда не может быть устойчивой. Для того чтобы рассмотреть вопрос о том, как

влияет эффект Яна–Теллера на характер кросслюминесценции, необходимо рассчитать равновесную геометрию для системы, в которой дырка смоделирована в виде возбужденного состояния.

Для расчета было выбрано состояние $5p$ -центрального иона бария, направленное по оси симметрии четвертого порядка (010). Оптимизация геометрии возбужденного состояния была выполнена методом CIS. Для расчета по методу DFT требуется оптимизация геометрии возбужденного состояния, энергия которого рассчитывается по TD DFT, однако такая возможность отсутствовала в используемом нами программном обеспечении.

Результаты расчетов показывают, что в такой геометрии энергия релаксации меньше на 1 эВ, чем в предыдущем случае, и составляет 1.9 эВ (табл. 3). Смещения ионов также почти в два раза меньше, чем в случае моделирования дырки в виде точечного заряда. При этом смещения ионов фтора по осям (100) и (001) составили 0.09 Å, а по оси (010) несколько меньше – 0.06 Å. Однако основные тенденции рассчитанного спектра кросслюминесценции при использовании разных методов сохранились. Энергии переходов, рассчитанные методом TD DFT, выше в среднем на 1.5 эВ, чем рассчитанные методом CIS, которые показывают достаточно хорошее согласие с экспериментом (рис. 2).

3.2. Расчет кросслюминесценции в кластере [Ba₁₃F₃₂]⁻⁶

Предыдущие расчеты показали, что достаточно хорошее качественное и количественное согласие с экспериментом достигается уже при использовании метода HF и моделировании основной дырки в виде точечного положительного заряда. Однако чтобы рассмотреть вопрос о локальности процесса кросслюминесценции, необходимо провести расчеты в большем по размеру кластере. Поэтому для следующих расчетов был использован кластер [Ba₁₃F₃₂]⁻⁶ с симметрией O_h (рис. 3). Для расчета в данном кластере был использован метод HF, возбужденные состояния рассчитывались методом CIS.

Была рассчитана равновесная геометрия кластера [Ba₁₃F₃₂]⁻⁶, который содержит остовную дырку в виде точечного положительного заряда на центральном ионе бария. После оптимизации геометрии ближайшие анионы сместились по направлению к центральному иону бария на 0.24 Å, что составляет 8.7% от величины a ($a = 2.77$ Å – расстояние Ba²⁺–F⁻ в бездефектном кристалле). Смещения всех остальных ионов не превышают 0.05 Å. Энергия релаксации E_{rx} составила 2.97 эВ.

Оптимизация геометрии изменила положение энергетических уровней соседних ионов по отно-

Таблица 3. Результаты расчетов в кластере [Ba₅F₈]³⁺, остовная дырка смоделирована в виде возбужденного состояния

Параметр	Метод HF	Метод DFT	Эксперимент
Энергия релаксации, эВ	1.9	–	–
Максимальные смещения ионов фтора, Å	0.14	–	–
Положение главных максимумов кросслюминесценции, эВ	5.4	7.0	5.7
	7.0	8.1	6.3

шению к зонам бездефектного кристалла фторида бария. Смещение анионов привело к отщеплению от валентной зоны ряда состояний, локализованных вблизи остовной дырки, и уменьшению расстояния между заполненными состояниями аниона и катиона – это приводит к сдвигу спектра кросслюминесценции в низкоэнергетическую область, что соответствует экспериментальным данным [15, 16, 18]. Оценка данных параметров была проведена по одноэлектронным энергиям, которые в большинстве случаев не дают полного согласия с экспериментом. Однако мы не ставили цель оценить энергетические параметры кристалла (для этого существуют более надежные методы расчетов, такие как использование периодической модели [33, 34]), а хотели оценить влияние релаксации решетки на эти параметры.

После оптимизации геометрии от состояний валентной зоны, образованных $2p$ -орбиталями анионов, отделились 24 состояния, соответствующие состояниям $2p$ восьми ближайших к центральному иону бария ионов фтора (эти ионы обозначены как F_{NN}). Именно эти состояния отвечают за образование главных максимумов спектра кросслюминесценции. От верхней остовной зоны кристалла также отделилась группа состояний, соответствующая трем состояниям $5p$ центрального иона бария. Энергетической диаграмме присущи особенности, характерные для кластерных расчетов кристаллов CsCl и CsBr [25], а именно деление состояний валентной зоны на две группы (низкоэнергетическую – I и высокоэнергетическую – II). Таким образом, можно ожидать появления двух главных максимумов в теоретическом спектре кросслюминесценции.

В дипольном приближении на дырочное состояние, которое практически полностью локализовано на центральном ионе бария и соответствует неприводимому представлению t_{1u} группы симметрии O_h , разрешены переходы вида $a_{1g} \rightarrow t_{1u}$, $e_g \rightarrow t_{1u}$, $t_{1g} \rightarrow t_{1u}$ и $t_{2g} \rightarrow t_{1u}$, для которых матричный элемент перехода будет отличен от нуля. Состояний, отвечающих четным неприводимым представлениям, двенадцать – одно состояние a_{1g} , два

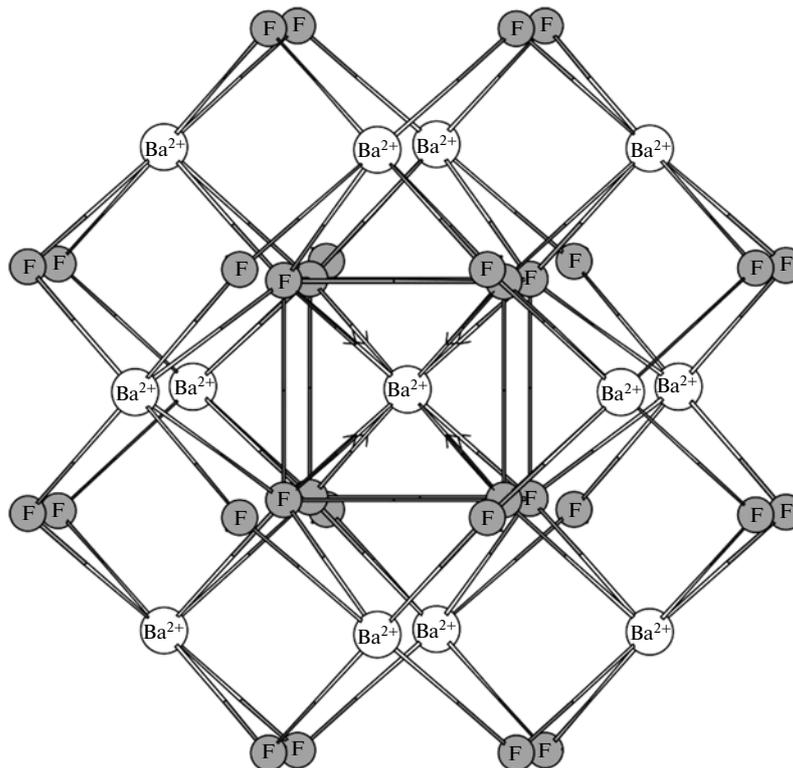


Рис. 3. Кластер $[\text{Ba}_{13}\text{F}_{32}]^{6-}$. Стрелками показано направление смещений ионов фтора во время оптимизации геометрии.

состояния e_g , три состояния t_{1g} и шесть состояний t_{2g} (рис. 4). Рассчитанные для этих состояний энергии переходов и силы осциллятора приведены в табл. 4.

Однако энергии переходов с четных состояний, соответствующих $2p$ -состояниям ионов F_{NNN} (т.е. ионам фтора второй координационной сферы), лежат ниже по энергиям, чем переходы, соответствующие кроссломинесценции. Нам не удалось рассчитать дырочные состояния на этих уровнях методом ССП, однако имеется возможность оценить энергии переходов следующим образом. Пусть мы имеем n состояний и знаем энергии переходов с первого состояния на все осталь-

ные (обозначим их $E_{1 \rightarrow 2}, E_{1 \rightarrow 3}, \dots, E_{1 \rightarrow n}$). Тогда энергию перехода между состояниями m и n можно определить следующим образом: $E_{m \rightarrow n} = E_{1 \rightarrow n} - E_{1 \rightarrow m}$. Именно так были рассчитаны энергии переходов с ионов F_{NNN} в остовную зону кристалла. Матричные элементы переходов (а также силы осцилляторов) были рассчитаны на основе данных выходного файла программы – таблицы конфигурационного взаимодействия и списка молекулярных орбиталей. Данная методика была протестирована на расчетах спектра кроссломинесценции. Результаты практически полностью совпадают с полученными по методике расчета плотности дырки на каждом состоянии валентной зоны. Результаты расчетов говорят о том, что низкоэнергетический край кроссломинесценции может быть обусловлен переходами с состояний ионов фтора, которые находятся во второй координационной сфере центрального иона бария.

Необходимо отметить, что результаты наших расчетов не согласуются с результатами, полученными в работах [22, 24]. В работе [22] (расчет в кластере $[\text{Ba}^{3+}\text{F}_8]^{5-}$) получены только 8 состояний, с которых разрешены переходы в остовную зону, хотя в наших расчетах таких состояний 12. А в работе [24] (расчет в кластере $[\text{Ba}_{19}\text{F}_{32}]^{+6}$) не учтены переходы с состояний, соответствующих

Таблица 4. Основные характеристики остовно-валентных переходов, рассчитанных в кластере $[\text{Ba}_{13}\text{F}_{32}]^{6-}$

Группа состояний	Переход	Энергия перехода, эВ	Сила осциллятора
$\text{F}_{\text{NN I}}$	$t_{2g} \rightarrow t_{1u}$	5.38	0.2976
	$e_g \rightarrow t_{1u}$	5.43	0.0151
	$a_g \rightarrow t_{1u}$	5.47	0.4977
$\text{F}_{\text{NN II}}$	$t_{2g} \rightarrow t_{1u}$	6.28	0.1027
	$t_{1g} \rightarrow t_{1u}$	6.98	0.0445
F_{NNN}		4.35	0.0139

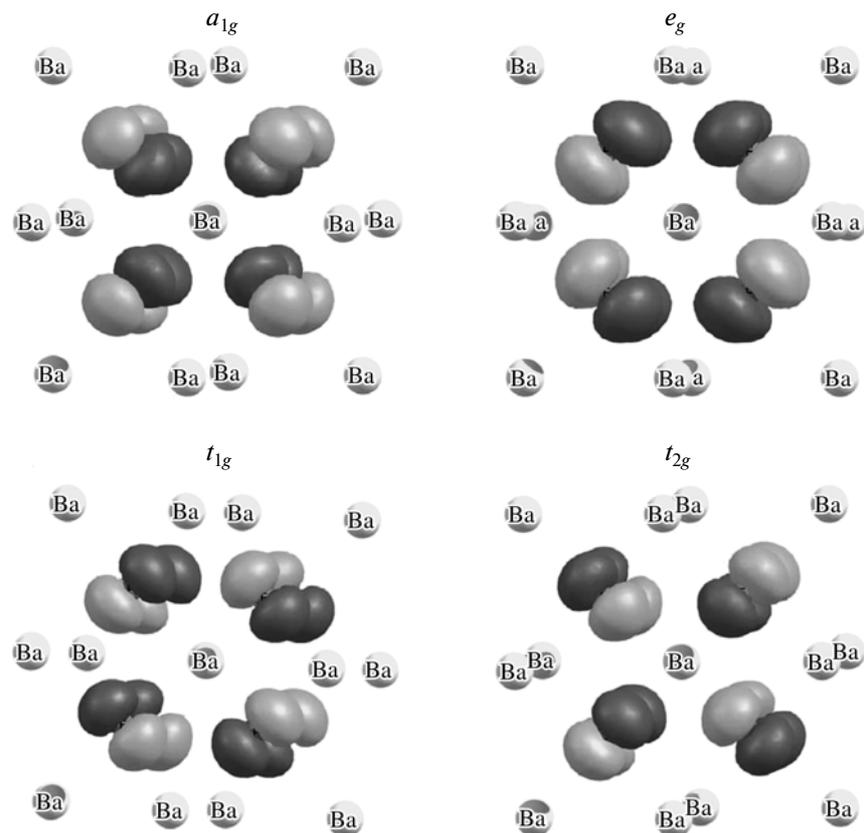


Рис. 4. Состояния валентной зоны кристалла BaF₂, соответствующие неприводимым представлениям a_{1g} , e_g , t_{1g} и t_{2g} группы симметрии O_h . Показано только ближайшее окружение центрального иона бария (8 ионов фтора и 12 ионов бария).

неприводимому представлению t_{1g} группы O_h , хотя с этих состояний также разрешены переходы на дырочное состояние t_{1u} . Кроме того, в этой работе, выполненной без учета релаксации решетки, утверждается, что только главный максимум кросслюминесценции (5.7 эВ) обусловлен переходами с состояний, локализованных на ближайших ионах фтора. Остальные два более высокоэнергетических максимума кросслюминесценции (6.3 и 7.1 эВ) получаются в результате переходов с состояний, локализованных на ионах фтора второй координационной сферы, причем состояния a_{1g} и e_g также участвуют в образовании этих максимумов. Однако согласно нашим результатам все три максимума кросслюминесценции образованы переходами с ионов фтора ближайшего окружения, а состояния, локализованные на более далеких ионах фтора, обуславливают низкоэнергетический край кросслюминесценции.

Имеется еще два вопроса, которые необходимо обсудить, прежде чем переходить к окончательным выводам данной работы. Показанные на рис. 2а рассчитанные спектры демонстрируют довольно нехарактерную особенность — рассчитанные по методу DFT энергии оказываются при-

мерно на 1 эВ выше, чем рассчитанные методом CIS, в то время как общим моментом при обсуждении недостатков данных методов является, наоборот, занижение энергий переходов методами DFT и их завышение методом CIS. Вторая несколько парадоксальная особенность результатов нашей работы состоит в том, что именно расчет в самом грубом приближении (маленький кластер, остоновая дырка как точечный заряд и метод CIS) дал наилучшее согласие с экспериментом, а более точные методы лишь ухудшили этот результат. Тут необходимо повторить, что остоновая дырка является высоколежащим возбужденным состоянием, сколько-нибудь точный расчет которого представляет собой весьма сложную задачу и требует методов учета корреляции высоких порядков (например, методы связанных кластеров в приближениях CCSD(T), CCSDTQ, методы ADC третьего и выше порядков). Применение подобных методов для нас исключено в связи с их непомерной вычислительной стоимостью — даже кластер Ba₅F₈ слишком велик для них. Поэтому точный расчет энергий переходов не может быть целью данной работы, нас интересуют качественные особенности спектра кросслюминесценции

и соотношение полос этого спектра с определенными электронными переходами. А здесь использованные нами методы как CIS, так и TD DFT способны давать качественно верную картину даже при значительной (более 1 эВ) ошибке в энергиях переходов. При этом относительная интенсивность оптических переходов является более надежной характеристикой, чем их энергия, и позволяет вполне надежно соотносить рассчитанные и экспериментальные полосы в спектре.

Таким образом, мы получили достаточно хорошее согласие с экспериментом, смоделировав остовную дырку в виде точечного положительно заряда на центральном ионе бария. Процессы электронной и ионной поляризации и деформации решетки, вызванные остовной дыркой, привели к “выделению” в кристалле области, включающей в себя центральный ион Ba^{2+} и его ближайшее окружение (8 ионов F^-). С энергетической точки зрения это привело к образованию набора локальных состояний, связанных с $2p$ -состояниями анионов ближайшего окружения. Оцененные энергии для переходов с состояний, локализованных на ионах второй координационной сферы (F_{NN}), позволяют нам сделать вывод, что эти состояния ответственны за появление низкоэнергетического края кросслюминесценции.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что спектр кросслюминесценции, рассчитанный в геометрии локализованной остовной дырки, хорошо согласуется с экспериментальными данными. После оптимизации геометрии от валентной зоны кристалла отделяются состояния, соответствующие ионам фтора ближайшего окружения. Именно эти состояния участвуют в процессе кросслюминесценции, причем главный максимум образован переходами с состояний, соответствующих неприводимым представлениям a_{1g} , e_g и t_{2g} группы симметрии O_h . Более высокоэнергетические максимумы образованы переходами с состояний t_{1g} и t_{2g} . Необходимо отметить, что эти результаты находятся в противоречии с выводами работы [24], согласно которым более удаленные ионы фтора участвуют в формировании высокоэнергетических максимумов кросслюминесценции. Отметим, что наша работа выполнена с учетом поляризации и деформации окружения иона Ba^{2+} , на котором моделировалась остовная дырка. При этом в работе использовались два метода расчета (методы HF и DFT) и разные по размеру кластеры. Поэтому мы можем утверждать, что наши результаты более достоверны.

Релаксация решетки в присутствии остовной дырки вызывает значительное смещение анионов, что приводит к отщеплению локальных состо-

яний как от валентной ($2p$ -состояния ионов F_{NN}), так и от остовной зоны кристалла ($5p$ -состояние Ba^{3+}). Энергетический интервал между отщепленными остовными и валентными состояниями оказывается меньше расстояния между остовной и валентной зоной бездефектного кристалла, вследствие чего происходит смещение спектра в низкоэнергетическую область по сравнению с данными ультрафиолетовой спектроскопии [18].

Переходы с состояний, локализованных на ионах фтора второй координационной сферы относительно иона бария, на котором находится остовная дырка, образуют низкоэнергетический край кросслюминесценции, наблюдаемый в экспериментах [15, 16, 18].

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг., а также при поддержке РФФИ, проект № 11-02-00717-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber M.J. // J. Lumines. 1992. V. 100. P. 35.
2. Kubota S., Ruan J. (Gen), Itoh M., Hashimoto S., Saccuragi S. // Nucl. Instrum. Meth. A. 1990. V. 289. P. 253.
3. Rodnyi P.A. // Radiat. Meas. 2004. № 38. P. 343.
4. Головин А.В., Захаров Н.Г., Родный П.А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. В. 1. С. 176.
5. Makhov V.M., Terekhin M.A., Kirm M., Molodtsov S.L., Vyalykh D.V. // Nucl. Instrum. Meth. A. 2005. V. 537. P. 113.
6. Kirm M., Vielhauer S., Zimmerer G., Lushchik A., Lushchik Ch. // Surf. Rev. Lett. 2002. V. 9. P. 1963.
7. Radzhabov E., Nepomnyashikh A., Egranov A. // J. Phys: Cond. Mat. 2002. V. 14. P. 1.
8. Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., Ivashchkin V.F., Istomin A.S. // Nucl. Instrum. Meth. A. 2002. V. 486. P. 390.
9. Makhov V.N., Kuusmann I., Becker J., Runne M., Zimmerer G. // J. Electron. Spectrosc. 1999. V. 101–103. P. 817.
10. Itoh M., Sawada K., Hara H., Ohno N., Kamada M. // J. Luminesc. 1997. V. 72–74. P. 762–764.
11. Itoh M., Kamada M., Ohno N. // J. Phys. Soc. Jpn. 1997. V. 66. P. 2502.
12. Sekikawa T., Ohno T., Nabekawa Y., Watanabe Sh. // J. Luminesc. 2000. V. 87–89. P. 827.
13. Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Nepomnyashchikh A.I., Savikhin F. // Rad. Measur. 2001. № 33. P. 515.
14. Nunuya Y., Ruan J. (Gen), Kubota S. // Nucl. Instrum. Meth. A. 1994. V. 337. P. 632.
15. Kayanuma Y., Kotani A. // J. Electron. Spectrosc. 1996. V. 79. P. 219.
16. Matsumoto T., Kan'no K., Itoh M., Ohno N. // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. № 5. P. 1195.

17. *Itoh M., Ohno N., Yoshida H., Hashimoto S., Kan'no K., Kamada M.* // J. Electron. Spectrosc. 1996. V. 79. P. 117.
18. *Itoh M., Kamada M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2001. V. 70. № 11. P. 3446.
19. *Itoh M., Ohno N., Hashimoto S.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. № 7. P. 1133.
20. *Fukaya M., Kayanuma Y., Itoh M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. V. 71. № 10. P. 2557.
21. *Ермаков Л.К., Родный П.А., Старостин Н.В.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2542.
22. *Andriessen J., Dorehbos P., van Eijk C.W.E.* // Mol. Phys. 1991. V. 74. № 3. P. 535.
23. *Волошиновский А.С., Михайлик В.Б., Родный П.А., Сыротюк С.В., Шнак А.П., Ярьсько А.Н.* // ФТТ. 1994. Т. 36. № 6. С. 1666.
24. *Ikeda T., Kobayashi H., Ohmura Y., Nakamatsu H., Mikooyama T.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1997. V. 66. № 4. P. 1079.
25. *Бикметов И.Ф., Соболев А.Б., Валбис Я.А.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3039.
26. *Sushko P.V., Shluger A.L., Catlow C.R.A.* // Surf. Sci. 2000. V. 450. № 3. P. 153.
27. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03 (Revision E. 1). – Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
28. *Myasnikova A.S., Radzhabov E.A., Mysovsky A.S.* // IEEE TNS. 2010. V. 57. № 2. P. 1193.
29. *Mysovsky A.S., Radzhabov E.A., Reichling M., Shluger A.L., Sushko P.V.* // Phys. St. Sol. C. 2005. V. 2. № 1. P. 392.
30. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284.
31. *Stoneham A.M.* Handbook of Interatomic Potentials. AERE Harwell, 1981.
32. *Dovesi R., Orlando R., Roetti C., Pisani C., Saunders V.R.* // Phys. St. Sol. B. 2000. V. 217. P. 63.
33. *Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Вараксин А.Н., Andriessen J., van Eijk C.W.E.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 5. С. 797.
34. *Aguado A., Ayuela A., Lopez J.M., Alonso J.A.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1999. V. 68. № 8. P. 2829.