

Х. ИХЕР, Н. КРИСТОФЕЛЬ

ОБ ИСКАЖЕНИИ РЕШЕТКИ КУБИЧЕСКИМИ ЦЕНТРАМИ

с Ce^{3+} и Eu^{3+} в CaF_2

Несмотря на большое число работ, посвященных теории спектров редкоземельных центров в кристаллах типа флюорита, еще мало исследованы возмущения, вносимые этими центрами в решетку. В частности, нам неизвестны расчеты искажения решетки для этих систем. При активировании CaF_2 редкоземельными ионами могут возникать различные центры [1]. Экспериментально подтверждено существование центров кубической симметрии, образованных трехвалентными ионами редких земель, замещающих Ca^{2+} без ближней компенсации заряда [2, 3]. В настоящей работе проведен расчет искажения решетки около кубических центров $\text{CaF}_2\text{—Ce}^{3+}$ и $\text{CaF}_2\text{—Eu}^{3+}$. С одной стороны, эти центры обладают простейшей структурой, а с другой — их осложняет наличие избыточного заряда у примеси.

Искажение решетки рассчитывается квазимолекулярным методом [4], с детальным квантовомеханическим вычислением энергий взаимодействия между ионами. Исходными одноэлектронными волновыми функциями служат функции ионов в поле точечной решетки,* рассчитанные для ионов Ca^{2+} и F^- в [9], а для ионов активаторов в [10] методом Петрашень [6, 7].

Громоздкие численные расчеты проведены в общих чертах аналогично [11, 12], и мы не будем здесь на них останавливаться. Для вычисления многоцентровых интегралов использовалась методика α -функций Левдина [13]. Последние рассчитаны на электронной машине Вычислительного центра Тартуского государственного университета, причем

* Функции ионов в CaF_2 рассчитаны также в работе [5], автор которой установил, что данные по дифракции рентгеновых лучей лучше описываются плотностями свободных ионов, рассчитанных по Хартри—Фоку, чем кристаллическими плотностями по методу [6, 7]. Скорее всего это расхождение связано с переоценкой эффекта кристалличности при учете только поля точечной решетки по методу работы [6] (необходима также ортогонализация используемых функций), особенно заметной для положительного иона и в системах с многозарядными ионами [8]. В [5] отмечено, что действующий на катион и анион потенциал в [9] принят одинаковым, хотя в CaF_2 они различаются. Действительно, в [9, 10] при расчете волновых функций использован средний маделунговский потенциал, чтобы избежать переоценки эффекта деформирующего влияния поля решетки на функции. Иначе функции положительных ионов оказались бы слишком «размазанными», а исходные функции свободного иона F^- в [9], по Хартри, слишком размыты. Использование среднего потенциала для F^- в кристалле позволяет в какой-то мере компенсировать это, так как функции при этом больше «сжаться». Суммарное различие функций в [9] и [5] невелико.

угловые зависимости в интегралах учитывались точно. Все детали расчетов и численные таблицы вспомогательных функций приведены в [14].

Энергия взаимодействия двух ионов содержит следующие слагаемые [11, 12]:

$$W = W_M + W_{э.п.} + W_{обм} + W_S + W_D + W_B, \quad (1)$$

где W_M — маделунговская энергия (взаимодействие точечных зарядов); $W_{э.п.}$ — электростатическая поправка на неточность ионов; $W_{обм}$ — обменная энергия; W_S — S -энергия, появляющаяся вследствие неортогональности исходных волновых функций; W_B — энергия Ван-дер-Ваальса; W_D — ион-дипольная энергия, отвечающая взаимодействию дипольного момента иона с избыточным зарядом примеси. Для расчета искажения решетки требуются первые и вторые производные этих величин.

В случае W_M , W_D и W_B расчет нетрудно провести аналитически:

$$\begin{cases} W_B = -\frac{C_{12}}{R^6}, \\ W_D = -\frac{e^2}{2} \frac{\beta_2}{R^4}, \end{cases} \quad (2)$$

где R — расстояние между ионами; β — поляризуемость иона основания. Константы C_{12} вычислены по формуле

$$C_{12} = \frac{3}{2} \frac{\beta_1 \beta_2}{\left(\frac{\beta_1}{N_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{\beta_2}{N_2}\right)^{1/2}}, \quad (3)$$

причем поляризуемости рассчитывались по формуле Кирквуда (поляризуемости ионов основания взяты из [15]). Полученные C_{12} приведены в табл. 1 (в ат. ед.)^{*}.

Таблица 1

Пара ионов	C_{12}	Пара ионов	C_{12}
$\text{Eu}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$	149	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	64,4
$\text{Eu}^{3+}, \text{F}^-$	86,8	$\text{Ca}^{2+}, \text{F}^-$	37,6
$\text{Ce}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$	201	F^-, F^-	22,0
$\text{Ce}^{3+}, \text{F}^-$	117		

Перекрывание электронных плотностей учитывалось только между ближайшими соседями. Соответствующий расчет $W_{э.п.}$, $W_{обм}$, и W_S был проведен для пяти значений межионных расстояний (для равновесного расстояния между ближайшими катионом—анионом в идеальном кристалле $a = 4,469$ и $a + q$, $q = \pm 0,2$; $\pm 0,4$). Полученные кривые аппроксимировались отрезками парабол по способу наименьших квадратов. Поскольку f -электроны Ce^{3+} и Eu^{3+} хорошо экранированы и неточные взаимодействия определяются практически внешними $5s$ - и $5p$ -оболочками, мы пренебрегли всеми анизотропными эффектами от f -электронов.

* Если единицы не оговорены специально, то результаты даются в атомных единицах.

Имеем:

$$W_{э.п.}(1,2) = \frac{1}{R} [\varepsilon_2 \Omega_1(R) - Z_1 \Omega_2(R) + 2\pi \int_0^{\infty} \rho_1(r) r dr \int_{|R-r|}^{R+r} \Omega_2(\xi) d\xi], \quad (4)$$

где ρ — электронная плотность; Ω — потенциал экранирования иона, ε — валентность; Z — заряд ядра. В результате вычислений получаем:

$$W_{э.п.}(Ce^{3+}, F^-) = -0,0262 + 0,0503q - 0,0429q^2, \quad (5)$$

$$W_{э.п.}(Eu^{3+}, F^-) = -0,0124 + 0,0309q - 0,0352q^2, \quad (6)$$

$$W_{э.п.}(Ca^{2+}, F^-) = -0,0038 + 0,0108q - 0,0125q^2. \quad (7)$$

Обменная энергия двух ионов

$$W_{обм}(1,2) = - \int \frac{\vec{O}_1(r, r') \vec{O}_2(r', r)}{|r - r'|} d\tau d\tau' \quad (8)$$

рассчитывалась с учетом перекрывания $5p$ - и $5s$ -оболочек редкоземельных ионов с $2p$ - и $2s$ -оболочками F^- и $3p$ - и $3s$ -оболочек Ca^{2+} с $2p$ - и $2s$ -оболочками F^- :

$$W_{обм}(Ce^{3+}, F^-) = -0,0356 + 0,0639q - 0,0559q^2, \quad (9)$$

$$W_{обм}(Eu^{3+}, F^-) = -0,0216 + 0,0457q - 0,0413q^2, \quad (10)$$

$$W_{обм}(Ca^{2+}, F^-) = -0,0092 + 0,0232q - 0,0243q^2. \quad (11)$$

Для S -энергии имеем формулу

$$W_S(1,2) = 2e^2 \sum_s \sum_j^2 S_{sj} \left[\int \psi_j^*(r_1) \psi_s(r_1) d\tau_1 \frac{1 - \Omega_2(r_2) + \Omega_j(r_2)}{r_2} + \right. \\ \left. + \int \psi_s^*(r_1) \psi_j(r_1) \frac{1 - \Omega_1(r_1) + \Omega_s(r_1)}{r_1} d\tau_1 - \frac{S_{js}}{a} \right], \quad (12)$$

где S_{sj} — интегралы перекрывания; $\Omega_\alpha = \sum_j^a \Omega_j$; r_2 отсчитывается от ядра иона 2. Были получены следующие зависимости:

$$W_S(Ce^{3+}, F^-) = 0,0276 - 0,0547q + 0,0631q^2, \quad (13)$$

$$W_S(Eu^{3+}, F^-) = 0,0133 - 0,0307q + 0,0427q^2, \quad (14)$$

$$W_S(Ca^{2+}, F^-) = 0,0053 - 0,0135q + 0,0168q^2. \quad (15)$$

Найденные зависимости указывают на характеристические свойства и тенденции, уже отмеченные в [11, 12] в связи с другими системами.

Рассмотрим искажение решетки в ближайшем окружении примесных ионов. В этом случае квазимолекулу составляют ион примеси и восемь ее ближайших соседей, а само искажение заключается в полносимметричном* сдвиге ионов F^- на q_0 вдоль пространственных диагоналей куба из узлов идеальной решетки. Вычисления, аналогичные приведенным в [4, 11, 12], дают

$$q_0 = - \frac{1}{M - \omega^2} \left[\frac{e^2}{a^2} + \frac{\partial(W - W_M)^{n-}}{\partial q} \Big|_0 - \frac{\partial(W - W_M)^{n+}}{\partial q} \Big|_0 \right], \quad (16)$$

где $n, +, -$ обозначают соответственно примесь, катион и анион основания.

* Эффектами анизотропии от f -электронов мы пренебрегаем.

Частота полносимметричного квазимолекулярного колебания ω является средней частотой полносимметричных колебаний возмущенного примесью кристалла и равна

$$\omega^2 = \frac{2}{M_-} \left[0,0201 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(W - W_M)^{-}}{\partial q^2} \Big|_0 + \frac{4}{3} \frac{\partial(W - W_M)^{-}}{\partial q} \Big|_0 + \frac{1}{6} \frac{\partial^2(W - W_M)^{+}}{\partial q^2} \Big|_0 \right]. \quad (17)$$

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

	$q_0(\text{Å})$	$\omega \cdot 10^{-13}$ сек
$\text{CaF}_2 - \text{Ce}^{3+}$	-0,205	7,73
$\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{3+}$	-0,34	6,62

Таким образом, окружающие примесь ионы F^- сдвигаются в ее сторону. Это обусловлено избыточным зарядом примеси. Силы отталкивания примеси и соседей «работают» против такого направления смещения. Поскольку ионный радиус Ce^{3+} больше, чем Eu^{3+} , и соответственно больше все энергии неточечных взаимодействий, отвечающие в сумме силам отталкивания в смысле Борна—Майера, то «впадение» решетки больше вокруг Eu^{3+} . По величине искажение решетки значительное. В действительности избыточный заряд примеси приводит к распространению в решетке искажения на значительные расстояния. Поэтому результаты настоящего расчета носят ориентировочный характер, хотя существенные черты физической ситуации около центра передаются расчетом (также и количественно, ср. [12]). Они могут служить основой для вычисления более сложных центров с компенсированным избыточным зарядом примеси. Сдвиги ближайших соседей и взаимодействие примеси с ними играют определяющую роль при вычислении оптических спектров.

Найденные частоты полносимметричных квазимолекулярных колебаний ложатся в область высокочастотных оптических колебаний фононного спектра [16] CaF_2 , где следует ожидать наличия хуже или лучше выраженных псевдолокальных колебаний. Интересно было бы обнаружить их проявление (возможно, в уже имеющемся экспериментальном материале).

ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П. П., Изв. АН СССР, Сер. физ., **26**, 435 (1962).
2. Осико В. В., ФТТ, **7**, 1294 (1965).
3. Захарченя Б. П., Русанов И. Б., ФТТ, **8**, 41 (1966).
4. Кристофель Н. Н., ФТТ, **5**, 2367 (1963).
5. Maslep E., Proc. Phys. Soc., **91**, 466 (1967).
6. Петрашень М. И., Иванова А. В., Вольф Г., Вестник ЛГУ, **10**, 29 (1956).
7. Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. Н., Вестник ЛГУ, **16**, 7 (1960).
8. Kristoffel N., Theorie der strahlenden Übergänge in Lumineszenz und Farbzentren von Ionenkristallen, Доклад на коллоквиуме по примесям в ионных кристаллах (Прага—Либлице). Изд. Чехосл. АН, 1965.
9. Кристофель Н. Н., Тюрксон Э. Э., Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 216 (1963).
10. Кристофель Н., Ихер Х., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, 131 (1967).

11. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 7, 85 (1958); № 10, 3 (1959); № 11, 180 (1960).
12. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 15, 3 (1961).
13. Löwdin P.-O., A theoretical investigation into some properties of ionic crystals, Thesis, Uppsala, 1948.
14. Iher H., Diplomitöö, Tartu Riiklik Ülikool, 1967.
15. Tessman J., Kahn A., Schokley W., Phys. Rev., **92**, 890 (1953).
16. Ganesan S., Srinivasan R., Can. J. Phys., **40**, 74 (1962).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР,
Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
9/IV 1968

H. IHER, N. KRISTOFFEL

VÕRE MOONUTUSEST Ce^{3+} - JA Eu^{3+} -ga KUUBILISTE TSENTRITE POOLT CaF_2 -s

Ioonidevahelise interaktsiooni kvantmehaanilise käsitlusega kvaasimolekulaarsel meetodil arvutatakse Ce^{3+} - ja Eu^{3+} -lisandioonide lähimate naabrite tasakaaluasendite nihked laengukompensatsioonita kuubilistes tsentrites kristallis CaF_2 ja vastavate täissümmeetriliste pseudolokaalsete võnkumiste sagedused.

H. IHER, N. KRISTOFFEL

ON LATTICE DISTORTION FOR CUBIC CENTRES WITH Ce^{3+} AND Eu^{3+} IN CaF_2

By means of quasimolecular method, the shifts of the equilibrium positions of the nearest neighbours of the impurity ions Ce^{3+} and Eu^{3+} in cubic centres without charge compensation in CaF_2 and the frequencies of the corresponding pseudolocalized vibrations are calculated, considering quantum-mechanically the interaction energies of the ions.