

УДК 539.21

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО $3d$ -ЭЛЕМЕНТАМИ. ЭНЕРГИИ $d-d$ -ПЕРЕХОДОВ

М. Н. Розова, Н. А. Штурбина

Предлагается новый подход к теоретическому описанию примесных центров $3d$ -элементов в кристаллах, в котором делается попытка объединить молекулярные расчеты и расчеты по теории кристаллического поля. Указанный подход используется для интерпретации особенностей в оптических спектрах $BaTiO_3$, легированного атомами группы железа.

Теоретическое и экспериментальное исследование энергетических спектров кристаллов, легированных переходными элементами, представляет значительный интерес как для технического применения этих кристаллов, так и для теории твердого тела, спектроскопии, квантовой химии. Целью настоящей работы является изучение энергетических характеристик одного из наиболее интересных представителей перовскитовых соединений — титаната бария при легировании его атомами группы железа ($3d$ -элементами). Многочисленные исследования (например, [1-6]) показывают, что в решетке перовскита ABO_3 $3d$ -элементы замещают атомы типа В и могут находиться в различных зарядовых состояниях (от $5+$ до $1+$), причем доминирующими стабильными являются состояния с зарядами $3+$ и $2+$ [1]. Образующийся при этом в узлах В дефицит заряда компенсируется кислородными вакансиями. На эксперименте наблюдаются [3-6] как обладающие анизотропией центры с локальной зарядовой компенсацией, так и кубические центры без локальной зарядовой компенсации, причем концентрация последних много выше [3-5], и, следовательно, именно они играют определяющую роль в изменении физических свойств перовскитовых соединений при легировании $3d$ -элементами.

При теоретическом описании энергетического состояния многоэлектронных примесных центров в кристаллических решетках используются два подхода — одноэлектронный и многоэлектронный. Расчеты на основании теории кристаллического поля (многоэлектронный подход) при соответствующем выборе параметров позволяют объяснить оптические спектры большинства ионных кристаллов, содержащих примесные ионы с d^n -конфигурацией, но не могут определить энергетического положения уровней этих примесных центров относительно валентной зоны матричного кристалла. Молекулярные расчеты (одноэлектронный подход), проводимые для примесного центра и его ближайшего окружения, не могут учесть многоэлектронных эффектов и дают представление лишь о некотором усредненном положении примесных уровней. В данной работе предлагается новый подход к теоретическому описанию примесных центров $3d$ -элементов в кристаллах, в котором делается попытка объединить молекулярные расчеты и расчеты по теории кристаллического поля и в конечном итоге получить информацию об энергетическом положении уровней примесных центров с учетом электрон-электронного взаимодействия. Этот подход предполагает проведение расчетов в несколько этапов.

1) Построение плотности электронных состояний матричного кристалла на основании результатов кластерного моделирования.

2) Расчет энергий E'_i одноэлектронных орбиталей кластеров, моделирующих примеси в их взаимодействии с атомами матричного кристалла, и определение положения E'_i относительно средних по подзонам E_i матричного кристалла.

3) Учет эффектов электрон-электронного взаимодействия в примесных кластерах (расчет термов электронных конфигураций) с помощью теории кристаллического поля, параметры которой оцениваются на основании ранее выполненных кластерных расчетов.

4) Переход от энергий термов примесных кластеров к одноэлектронным энергиям $E'_i{}^T$, соответствующим этим термам, и определение положения $E'_i{}^T$ относительно E' , а следовательно, и относительно валентной зоны матричного кристалла.

Остановимся более подробно на каждом из этапов.

Модель молекулярного кластера в настоящее время широко применяется при теоретическом описании электронной структуры твердых тел, особенно при описании дефектов в твердых телах [7]. Мы проводили кластерные расчеты методом рассеянных волн с учетом обмена по Слейтеру (РВХ_э) [8]. Достоинствами данного метода являются отсутствие варьируемых параметров и большая точность в расчетах молекулярных орбиталей сложных многоатомных систем при сравнительно малых затратах машинного времени. Кроме того, в [9] показано, что если кристалл может быть представлен в виде совокупности периодических кластеров, так что его волновая функция может быть записана в виде линейной комбинации кластерных орбиталей, то нетрудно получить секулярное уравнение для расчета зонной структуры кристалла, такое, что каждой энергетической подзоне кристалла можно сопоставить кластерное состояние, из которого она возникла. При использовании метода рассеянных волн значения средних по подзонам энергий E_i могут быть оценены через энергии орбиталей кластеров ε_i с помощью соотношения

$$E_i = \varepsilon_i + \sum_{OK} \Delta V^{OK} Q_i^{OK}, \quad (1)$$

где ΔV^{OK} — отличие потенциала сферы Ватсона, моделирующей в методе РВХ_э потенциал кристаллического окружения, от потенциала Маделунга в различных областях кластера (OK) — областях атомных сфер и межатомной области; Q_i^{OK} — полученные из кластерных расчетов заряды орбитали i , приходящиеся на различные OK. Переход от средних по подзонам к теоретическим плотностям состояний, осуществляемый путем «размазывания» E_i в соответствии с распределением по Гауссу, как показали полученные нами результаты [10, 11], позволяет построить спектры электронных состояний в кристалле, удовлетворительно согласующиеся с наблюдаемыми на эксперименте. Таким образом, проведение расчетов на этапе «1» не вызывает принципиальных затруднений: зная геометрические параметры кристаллической решетки, нужно построить кластер, моделирующий кристалл, и, выполнив для него расчеты методом РВХ_э, по соотношению (1) перейти к средним по подзонам в кристалле. Единственным варьируемым параметром здесь является поправка на отличие потенциала сферы Ватсона от потенциала Маделунга в межатомной области V^{II} .

Не вызывает принципиальных затруднений и расчет на этапе «2». Замещая один из атомов кластера, моделирующего матричный кристалл, примесью, мы получаем примесный кластер, учитывающий взаимодействие атома примеси с ближайшими к нему атомами кристаллической решетки. Энергии орбиталей E'_i примесного кластера в кристалле легко могут быть выражены через энергии ε_i примесного кластера, рассчитанные методом РВХ_э. При этом получается соотношение, отличающееся от (1) лишь членом, отражающим влияние на E'_i тех искажений, которые дефектный кластер вызывает в кристаллической решетке. Если примесный

кластер заряжен по отношению к кластерам матричного кристалла, то в приближении [12] это влияние сводится к учету поляризационной поправки V'' , приблизительно постоянной в пределах кластера, приводящей к однородному сдвигу энергий орбиталей кластера, так что

$$E'_i = \varepsilon'_i + \sum_{OK} \Delta V'^{OK} Q'_i{}^{OK} + V'' \quad (2)$$

где ε'_i , $Q'_i{}^{OK}$ — орбитальные энергии и заряды в различных областях примесного кластера, рассчитанные методом РВХ_α; V'' — потенциал, создаваемый поляризованной дефектом решеткой в месте расположения примесного кластера, который может быть рассчитан, например, методом [12]; $\Delta V'^{OK}$ — поправки на отличие потенциала сферы Ватсона примесного кластера от потенциала Маделунга, причем потенциал Маделунга в межатомной области считается равным потенциалу матричного кристалла. Как показали результаты, полученные нами в [13, 14] для случая, когда на примесном уровне имеется один электрон, сравнение энергетического положения орбиталей E'_i , оцененных по соотношению (2), со спектрами электронных состояний, рассчитанными для матричных кристаллов на основании соотношения (1) и «размазанными» по Гауссу, позволяет правильно определить положение примесных уровней относительно валентной зоны кристалла.

В случае, когда на примесном уровне имеется более одного электрона, необходимо рассматривать эффекты электрон-электронного взаимодействия [15-17] (этап «З» расчетов). Следуя [18], мы предполагаем, что электрон-электронное взаимодействие можно рассматривать как возмущение для оцененных нами одноэлектронных состояний E'_i . Тогда энергетическое расстояние Δ между верхними частично заполненными орбиталями симметрии t_{2g} и e_g примесных кластеров $3d$ -элементов можно использовать для расчета с помощью матриц межэлектронного взаимодействия [15] всевозможных термов электронных конфигураций этих кластеров.

Как показали наши расчеты, а также расчеты [18], в кластерах $3d$ -элементов электроны верхних частично заполненных орбиталей симметрии t_{2g} , e_g в основном (на 70—80 %) локализованы в сферах металлов. Поэтому параметры Рака B' и C' примесных кластеров можно оценить через параметры Рака B и C [16] соответствующих свободных ионов. Мы полагали $B' = \beta B$, $C' = \beta C$, где β — множитель, пропорциональный квадрату полученной из РВХ_α расчетов средней степени локализации в сфере примесного атома электронного заряда орбиталей t_{2g} , e_g . Предлагаемый способ не противоречит общепринятой точке зрения на то, что в кристаллах параметры Рака должны быть меньше, чем в свободных ионах [17]. Значения параметров A' можно оценить в соответствии с [18] через величины B' , C' на основании соотношения для средней энергии кулоновского и обменного взаимодействия для всех d^N электронных конфигураций

$$E = \frac{1}{2} (N-1) N \left[A' - \frac{14}{9} B' + \frac{7}{9} C' \right], \quad (3)$$

в котором в случае спин-ограниченных РВХ_α расчетов можно положить $E=0$ [18]. Знание параметров A' позволяет однозначно определять положение термов относительно центра тяжести наинизшей по энергии (основной) конфигурации.

Как следует из изложенного выше, согласно предлагаемому подходу, при проведении расчетов на всех трех этапах используется лишь один варьируемый параметр V'' . К сожалению, геометрические параметры примесных кластеров (расстояния металл—лиганд) не известны с достаточной степенью точности, что при высокой чувствительности метода РВХ_α к относительному расстоянию между атомами может привести к погрешности в определении величины Δ . В этом случае, полагая Δ также варьируемым параметром, можно построить диаграммы типа Танабе—Сугане [16] и путем сопоставления энергий разрешенных переходов между термами с наблюдаемыми на эксперименте особенностями в спектрах по-

глощения легированных $3d$ -элементами кристаллов выбрать оптимальное $\Delta^{\text{opt}} = \Delta'$, соответствующее расстоянию металл—лиганд, реализующемуся для данного примесного атома в данной кристаллической решетке.

Рассмотрим применение предлагаемого нами подхода к описанию оптических характеристик BaTiO_3 , легированного Mn , Fe , Co , Ni . Проведенные нами ранее расчеты [10, 11] показали, что для моделирования электронной структуры перовскитовых соединений ABO_3 при РВХ $_{\alpha}$ расчетах можно ограничиться кластером $(\text{BO}_6)^{2-}$ ($(\text{TiO}_6)^{2-}$ в случае BaTiO_3). В соответствии с изложенным выше кубические центры $3d$ -элементов в BaTiO_3 моделировались кластерами $(\text{MeO}_6)^{m-}$, причем зарядовым состояниям $3+$ и $2+$ примесных $3d$ -элементов соответствовали значения $m=9$ и 10 . В первом приближении во всех рассматриваемых кластерах $(\text{MeO}_6)^{m-}$ расстояния Me —кислород были приняты равными расстоянию титан—кислород в решетке бездефектного BaTiO_3 . Радиусы сфер Me , замещающих Ti , также полагались равными радиусу Ti^{4+} в титанате бария, поскольку известно [19], что изменение радиуса центрального атома при неизменном расстоянии между ним и лигандом слабо влияет на схему энергетических уровней кластера. Остальные параметры для РВХ $_{\alpha}$ расчетов выбирались так же, как и в [10]. Орбитальные энергии ϵ_i кластера $(\text{TiO}_6)^{2-}$ и ϵ'_i кластеров $(\text{MnO}_6)^{m-}$, $(\text{FeO}_6)^{m-}$, $(\text{CoO}_6)^{m-}$, $(\text{NiO}_6)^{m-}$ ($m=9, 10$), рассчитанные нами методом РВХ $_{\alpha}$, использовались для определения по соотношениям (1) и (2) положения средних по подзонам E_i и орбиталей E'_i в решетке BaTiO_3 . Полученные в результате проведенных расчетов параметры Δ кластеров, значения β и параметры Рака A' , B' , C представлены в табл. 1.

Таблица 1

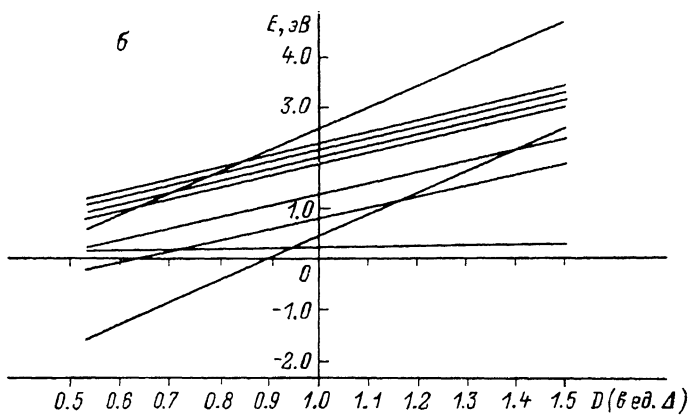
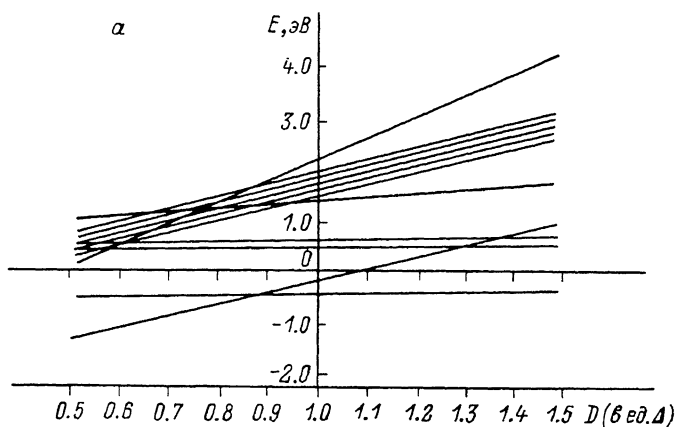
Параметры кластеров $(\text{MeO}_6)^{m-}$ в решетке BaTiO_3 и параметры Рака свободных ионов

Me	Свободный ион [16]		Кластер $(\text{MeO}_6)^{m-}$ в решетке BaTiO_3							
	$B_{\text{см}^{-1}}$	$C_{\text{см}^{-1}}$	Q_i^{Me}/Q_i	$\overline{(Q_i^{\text{Me}}/Q_i)}$	β	$B'_{\text{см}^{-1}}$	$C'_{\text{см}^{-1}}$	$A'_{\text{см}^{-1}}$	Δ , эВ	Δ' , эВ
Mn^{2+}	860	3850	0.843* 0.784	0.813	0.661	568	2545	-1096	2.17	1.64
Mn^{3+}	965	4450	0.813 0.705	0.759	0.576	556	2563	-1128	2.23	1.94
Fe^{2+}	917	4040	0.856 0.764	0.810	0.656	601	2650	-1126	1.98	1.68—1.38
Fe^{3+}	1015	4800	0.811 0.679	0.745	0.555	563	2664	-1196	2.12	1.70
Co^{2+}	971	4497	0.857 0.753	0.805	0.648	629	2914	-1288	1.88	1.88** 1.69
Co^{3+}	1065	5120	0.779 0.629	0.704	0.496	528	2539	-1153	2.04	2.04
Ni^{2+}	1030	4850	0.843 0.704	0.774	0.599	617	2905	-1299	1.79	1.85
Ni^{3+}	1115	5450	0.731 0.569	0.650	0.422	470	2300	-1058	2.05	2.05

* Верхнее значение соответствует орбиталю симметрии t_{2g} , нижнее — e_g . ** Верхнее значение — для низкоспиновой конфигурации Co^{2+} , нижнее — для высокоспиновой.

Остановимся несколько подробнее на выборе $\Delta^{\text{opt}} = \Delta'$. Поскольку данные по оптическим спектрам BaTiO_3 , легированного $3d$ -элементами, весьма скудны, для обсуждения результатов расчетов нами привлекались результаты экспериментальных исследований SrTiO_3 , легированного $3d$ -элементами. Как и BaTiO_3 , SrTiO_3 является перовскитовым соединением, имеет близкую к BaTiO_3 постоянную решетки и подобную BaTiO_3 электронную структуру [10, 20], поэтому такое сопоставление представляется нам правомерным.

1. $\text{BaTiO}_3 : \text{Mn}$. На рисунке представлено энергетическое положение наименее энергичных термов кластера $(\text{MnO}_6)^{9-}$ относительно средней энергии конфигурации t_{2g}^4 в зависимости от величины параметра Δ . Как видно из этого рисунка, наименее энергичным по энергии термом Mn^{3+} в BaTiO_3 при параметрах расчета (табл. 1) оказывается терм 3T_1 . Следующим за ним является терм 5E . Согласно [3], в спектрах поглощения системы $\text{SrTiO}_3 : \text{Mn}$ наблюдается одна полоса, на основании чего авторы [3] полагают, что для Mn^{3+} в SrTiO_3 основным является терм 5E и имеется один



Энергетическое положение термов электронных состояний кластеров $(\text{MeO}_6)^{m-}$ относительно средней энергии конфигурации в зависимости от величины параметра Δ . $\text{Me} = \text{Mn}^{3+}$ (а), Mn^{2+} (б).

Последовательность термов (снизу вверх): для а — ${}^3T_1, {}^1T_2, {}^1E, {}^5E, {}^1A_1, {}^3E, {}^3T_1, {}^3T_2, {}^3A_1, {}^3A_2, {}^5T_2$; для б — ${}^2T_2, {}^4T_1, {}^4T_2, {}^4A_1, {}^2A_2, {}^2T_1, {}^2T_2, {}^2E, ({}^4A_1, {}^4E)$.

возбужденный квинтет. Свидетельством в пользу того, что и в BaTiO_3 основным термом для Mn^{3+} должен являться терм 5E , служат измерения магнитной восприимчивости BaTiO_3 , легированного Mn [21], согласно которым Mn имеет спин $S=2$. Как следует из построенных нами диаграмм (рис. 1), энергия терма 5E становится ниже энергии терма 3T_1 при значении Δ' , меньшем рассчитанного нами (табл. 1) на величину 0.13Δ . Проведенные нами оценки показали, что такое значение Δ' может быть получено, если расстояние $R_{\text{Mn}^{3+}-\text{O}}$ в решетке BaTiO_3 увеличить по сравнению с принятым в первом приближении пробным расстоянием на величину $\approx 0.13 \text{ \AA}$. При $\Delta' = \Delta - 0.13 \Delta$ энергия перехода ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ составляет $\approx 2.1 \text{ эВ}$, что коррелирует с линией 2.5 эВ , приписываемой в спектрах SrTiO_3 иону Mn^{3+} [3, 22], а также с энергией переходов ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$, приписываемой иону Mn^{3+} в других соединениях [17].

Согласно [23, 24], Mn^{2+} находится в BaTiO_3 в состоянии со спином $S=5/2$, поэтому основным для примесных центров Mn^{2+} должен являться

терм 6A_1 . Из построенных нами для $(MnO_4)^{10-}$ диаграмм типа Танабе—Сугане (см. рисунок) следует, что энергия терма 6A_1 становится равной или меньшей энергии терма 3T_2 при уменьшении Δ на 0.06Δ (0.126 эВ). Таким образом, незначительное уменьшение Δ по сравнению с представленным в табл. 1 приводит к последовательности термов, соответствующей эксперименту. Для уточнения положения термов Mn^{2+} относительно средней энергии основной конфигурации t_{2g}^5 воспользуемся имеющимися в литературе сведениями [17] об энергии перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ для ионов с конфигурацией d^5 . Как видно из рисунка, энергии перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ порядка $1-1.2$ эВ [17] получаются для Mn^{2+} при $\Delta' = \Delta - 0.2 \Delta$. Согласно нашим оценкам, такое уменьшение Δ соответствует увеличению расстояния металл—лиганд для примесных ионов Mn^{2+} в решетке $BaTiO_3$ по сравнению с пробным на $0.05-0.06$ Å, что вполне допустимо, если учесть, что радиус Mn^{2+} больше радиуса Ti^{4+} [25]. Рассчитанные при Δ' энергии переходов ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ хорошо коррелируют с представленными, но не идентифицированными в [22] полосами поглощения системы $SrTiO_3 : Mn$ (табл. 2).

2. $BaTiO_3 : Fe$. Для кубических центров Fe^{3+} в $BaTiO_3$ полученная нами величина $\Delta = 2.12$ эВ близка к величине $\Delta = 2.23$ эВ, полученной в [26] для кубических центров Fe^{3+} в $SrTiO_3$. Из условия совпадения энергии перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ со значениями, характерными для ионов с конфигурацией d^5 [17], Δ' получается равным $\Delta - 0.2 \Delta$ (табл. 1). При этом энергии разрешенных переходов в $BaTiO_3$ хорошо коррелируют с полосами поглощения, наблюдаемыми для системы $SrTiO_3 : Fe$ [22] (табл. 2).

Для кубических центров Fe^{2+} в $BaTiO_3$ при параметрах расчета из табл. 1 основным получается терм 1A_1 . Согласно расчетам [27], для Fe^{2+} в $SrTiO_3$ основным является терм 5T_2 . Для того чтобы для Fe^{2+} в $BaTiO_3$ терм 5T_2 стал основным, необходимо параметр Δ уменьшить приблизительно в два раза по сравнению с представленным в табл. 1. Такое уменьшение не противоречит представлению о том, что расстояние металл—лиганд для Fe^{2+} должно быть больше, чем для Fe^{3+} , однако кажется слишком большим. Согласно [27], экспериментально высокоспиновая конфигурация Fe^{2+} не обнаруживается в $SrTiO_3$ и устойчивой считается низкоспиновая конфигурация Fe^{2+} . Если предположить, что в $BaTiO_3$, как и в $SrTiO_3$, для Fe^{2+} характерна низкоспиновая конфигурация, то для расстояний Fe^{2+} -лиганд, больших, чем Fe^{3+} -лиганд, энергии разрешенных переходов из основного терма в возбужденные будут лежать в интервалах, коррелирующих с наблюдаемыми после восстановления при высокотемпературном отжиге особенностями в спектрах поглощения $SrTiO_3 : Fe$ [23] (табл. 2).

3. $BaTiO_3 : Co$. Для Co^{3+} в $BaTiO_3$ при параметрах расчета из табл. 1 основным получается терм 1A_1 , что совпадает с результатами [28]. При этом рассчитанные нами величины: $\Delta = 2.04$ эВ, параметр Рака $B' = 524$ см $^{-1}$, а также энергетическое расстояние между термами 5T_2 и 1A_1 , равное 1.15 эВ, хорошо согласуются с рассчитанными в [28] для системы $SrTiO_3 : Co$ значениями $\Delta = 2.1$ эВ, $B' = 564$ см $^{-1}$ и расстоянием ${}^5T_2 - {}^1A_1$ 1.38 эВ и несколько хуже со значениями $\Delta = 1.9$ эВ, $B' = 766$ см $^{-1}$ и расстоянием ${}^5T_2 - {}^1A_1$ 0.06 эВ, рассчитанными там же для системы $BaTiO_3 : Co^{3+}$. Оцененные нами энергии переходов ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ (табл. 2) хорошо согласуются с результатами расчетов [28] и полосой поглощения, приписываемой в [22] переходу ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$.

Для Co^{2+} у нас, как и в [28], основным получается соответствующий низкоспиновой конфигурации терм 2E . Терм 4T_1 , соответствующий высокоспиновой конфигурации, оказывается отстоящим от 2E на 0.18 эВ, что близко к полученному в [28] для системы $SrTiO_3 : Co^{2+}$ значению 0.07 эВ и значению 0.2 эВ, полученному там же для системы $SrTiO_3 : Co^{2+}$. Поскольку термы 4T_1 и 2E мало отличаются по энергии, можно предположить одинаково вероятным присутствие как низкоспиновой, так и высокоспиновой конфигураций Co^{2+} в $BaTiO_3$ (такое сосуществование низкоспиновой и высокоспиновой конфигураций допускается в кристаллах со структурой

перовскита и для других ионов переходных $3d$ -элементов [$^{28-31}$]). При этом обнаруживается хорошая корреляция между энергиями разрешенных переходов с основных термов высокоспиновой и низкоспиновой конфигураций Co^{2+} в $BaTiO_3$ и полосами поглощения, наблюдаемыми для системы $SrTiO_3:Co$ (табл. 2).

4. $BaTiO_3:Ni$. Для Ni^{3+} низшим по энергии оказывается терм 2E , а для Ni^{2+} терм 3A_2 . Как показывают построенные нами диаграммы типа Танабе—Сугано, положение этих термов относительно средней энергии конфигурации $t_{2g}^6 e_g^1$ для Ni^{3+} и $t_{2g}^6 e_g^2$ для Ni^{2+} не зависит от величины Δ . При параметрах расчета из табл. 1 энергии разрешенных переходов с основных термов Ni^{3+} и Ni^{2+} хорошо коррелируют с линиями, наблюдаемыми в [22] в спектрах поглощения $SrTiO_3:Ni$ (табл. 2).

Как уже упоминалось выше, определение $\Delta^{opt} = \Delta'$ по диаграммам типа Танабе—Сугано не является необходимой частью развиваемого подхода, а есть лишь вынужденная мера, обусловленная нашим незнанием истинного $R_{Me-лиганд}$ для каждой примеси в каждом данном кристалле. Тот факт, что для целой группы $3d$ -элементов Mn, Fe, Co, Ni при варьировании одного лишь Δ (определяемого $R_{Me-лиганд}$) удается описать большую часть экспериментально наблюдаемых полос в спектрах поглощения (табл. 2), свидетельствует о том, что при достоверной оценке расстояний между примесным атомом и ближайшими к нему атомами матричного кристалла предложенный в [18] и развиваемый в данной работе способ «сшивания» результатов кластерных РВХ $_{\alpha}$ расчетов с расчетами по теории кристаллического поля может достаточно эффективно использоваться для описания оптических свойств примесных центров переходных элементов в кристаллах. Однако полученная информация о примесных центрах является неполной, поскольку не ясно, каким образом энергии термов могут быть связаны с зонными состояниями кристалла. Решению этой задачи (этап «4») будет посвящена отдельная работа.

Л и т е р а т у р а

- [1] Faughnan B. W. Phys. Rev. B, 1971, vol. 4, N 10, p. 3623—3633.
- [2] Hagemann H. J., Hennings D. J. Amer. Ceram. Soc., 1981, vol. 64, N 10, p. 590—594.
- [3] Serway R. A., Berlinger W., Müller K. A., Collins R. W. Phys. Rev. B, 1977, vol. 16, N 11, p. 4761—4768.
- [4] Koidl P., Blazey K. W., Berlinger W., Müller K. A. Phys. Rev. B, 1976, vol. 14, N 7, p. 2703—2708.
- [5] Кулагин Н. А. ФТТ, 1983, т. 25, № 11, с. 3392—3397.
- [6] Von Waldkirch Th., Müller K. A., Berlinger W. Phys. Rev. B, 1972, vol. 5, N 11, p. 4324—4334.
- [7] Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л., 1982. 279 с.
- [8] Johnson K. H., Smith F. C. Phys. Rev. B, 1972, vol. 5, N 3, p. 831—843.
- [9] Розова М. Н. Тез. докл. I Всес. конф. по квантовой химии твердого тела. Л., 1982. 30 с.
- [10] Розова М. Н., Оношко Д. Е., Тумов С. А., Костиков Ю. П. ФТТ, 1981, т. 23, № 6, с. 1704—1710.
- [11] Розова М. Н., Оношко Д. Е., Тумов С. А., Костиков Ю. П. Журн. структ. химии, 1982, т. 23, № 5, с. 61—65.
- [12] Moit N. F., Littleton M. J. Trans. Farad. Soc., 1938, vol. 34, N 3, p. 485—499.
- [13] Розова М. Н., Оношко Д. Е., Тумов С. А., Костиков Ю. П. Опт. и спектр., 1985, т. 59, № 4, с. 812—815.
- [14] Костиков Ю. П., Розова М. Н., Смирнов О. Н. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1983, т. 19, № 11, с. 1907—1910.
- [15] Griffith J. S. The Theory of Transition Metal Ions. Cambridge, 1961.
- [16] Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976. 350 с.
- [17] Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 267 с.
- [18] Hemstreet L. A., Dimmock J. O. Phys. Rev. B, 1979, vol. 20, N 4, p. 1527—1537.
- [19] Larsson S., Viinikka E. K., de Siqueira M. L., Connolly J. W. D. Intern. J. Quant. Chem. Symp., 1974, vol. 8, p. 145—153.
- [20] Nemoshkalenko V. V., Timoshevskii A. N. Phys. St. Sol., 1985, vol. B127, N 1, p. 163—173.
- [21] Hagemann H. J., Ithrig H. Phys. Rev. B, 1979, vol. 20, N 9, p. 3871—3878.

- [22] *Blazey K. W., Weibel H. J.* Phys. Chem. Sol., 1984, vol. 45, N 8/9, p. 917—922.
[23] *Ikushima H., Hayakawa S. J.* Phys. Soc. Jap., 1964, vol. 19, N 10, p. 1986.
[24] *Hornig A. W., Rempel R. C., Weaver H. E. J.* Phys. Chem. Sol., 1959, vol. 10, N 1, p. 1—11.
[25] *Куммель У.* Введение в флзпку твердого тела. М., 1963. 696 с.
[26] *Selme M. O., Pecheur P., Toussaint G. J.* Phys. C: Solid State, 1984, vol. 17, N 29, p. 5185—5196.
[27] *Michel-Calandini F. M., Müller K. A.* Sol. St. Commun., 1984, vol. 52, N 2, p. 167—172.
[28] *Michel-Calandini F. M., Moretti P.* Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, N 2, p. 763—770.
[29] *Bhide V. G., Bhasin H. C.* Phys. Rev., 1967, vol. 159, N 3, p. 586—593.
[30] *Raccah P. M., Goodenough J. B.* Phys. Rev., 1967, vol. 155, N 3, p. 932—943.
[31] *Richter L., Bader S. D.* Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, N 6, p. 3059—3064.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
22 декабря 1986 г.
В окончательной редакции
6 июня 1988 г.