

## ЕЛЕКТРОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА СПЕКТРИ ОСТОВНО-ВАЛЕНТНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛІВ $ABX_3$ ( $A = K, Rb, Cs; B = Ca; X = F$ )

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

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

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

<sup>3</sup>HASYLAB, DESY, Notke-штрассе, 85, Гамбург, 22607, Німеччина

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

(Отримано 16 квітня 2007 р.; в остаточному вигляді — 7 вересня 2007 р.)

Розраховано електронну енергетичну структуру кристалів перовскитів  $KCaF_3$ ,  $RbCaF_3$  та  $CsCaF_3$  методом псевдопотенціалу з урахуванням градієнтних поправок до обмінно-кореляційної енергії. Зроблено порівняння розрахованих енергетичних параметрів (ширини забороненої зони, ширини валентної зони та інших) цих кристалів із відповідними експериментальними результатами, отриманими з аналізу спектрів остовно-валентної люмінесценції. Проаналізовано точність цього методу для розрахунку енергетичної структури широкоциліндричних діелектричних кристалів. Відзначено певну кореляцію між парціальною густиною  $s$ - і  $d$ -станів і формою спектрів остовно-валентної люмінесценції.

**Ключові слова:** остовно-валентна люмінесценція, електронна енергетична структура, густина електронних станів, перовскити.

PACS number(s): 78.40.Na, 78.55.Fv, 78.20.Bh

### I. ВСТУП

При високоенергетичному збудженні кристалів за певних співвідношень між параметрами енергетичних зон кристалів виникають сприятливі умови для випромінювальної рекомбінації валентних електронів з остовними дірками. Цей тип власної люмінесценції відомий як остовно-валентна люмінесценція (ОВЛ), крослюмінесценція, оже-люмінесценція [1]. На рис. 1 показано фрагмент зонної енергетичної структури кристала, а також переходи, що приводять до появи ОВЛ. Випромінювальні остовно-валентні переходи в йонних кристалах мають певні особливості [1]:

1. ОВЛ спостерігають при енергіях поглинутих квантів  $h\nu_{ex}$ , що перевищують енергію переходу верхня остовна зона  $\rightarrow$  зона провідності  $E_{cc}$ , тобто за умови

$$h\nu_{ex} \geq E_{cc}. \quad (1)$$

2. Смуга випромінювання ОВЛ лежить у спектральному діапазоні

$$E_{g2} \leq h\nu_{em} \leq (E_{g2} + \Delta E_v), \quad (2)$$

де  $h\nu_{em}$  — енергія квантів ОВЛ;  $\Delta E_v$  — ширина валентної зони кристала;  $E_{g2}$  — енергетична щілина між найвищою остовною та валентною зонами (див. рис. 1). Значення  $E_{g2}$  визначає низькоенергетичний

край випромінювання, а ширина смуги випромінювання ОВЛ відповідає ширині валентної зони. Структура спектра ОВЛ певною мірою відображає структуру валентної зони кристала.

Отже, констатуємо, що, вимірюючи ОВЛ, можна знайти такі параметри енергетичної зонної структури кристалів: енергетичне положення остовного рівня; енергетичні щілини  $E_{g1}$  та  $E_{g2}$ ; ширину валентної зони. Це ті параметри, які зазвичай можна отримати з використанням інших експериментальних методів дослідження енергетичної структури кристалів: рентгенівських фотоелектронних спектрів, рентгенівських емісійних спектрів, спектрів відбивання та ін.

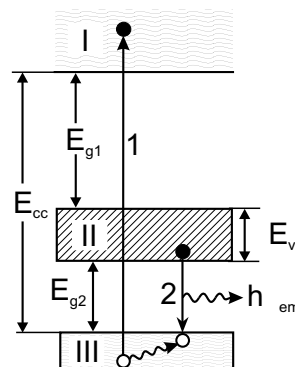


Рис. 1. Фрагмент зонної енергетичної схеми широкоциліндричного йонного кристала та переходи (1, 2), відповідальні за остовно-валентну люмінесценцію. (I — зона провідності; II — валентна зона; III — остовна зона).

Аналізуючи енергії переходів, зображених на рис. 1, можна зробити висновки про певні умови спостереження ОВЛ в діелектричних кристалах. Енергія квантів люмінесценції повинна бути меншою від ширини забороненої зони  $E_{g1}$ , що дає змогу уникнути реабсорбції випромінювання та впливу оже-переходів. Крім цього, для спостереження ОВЛ важливою є наявність енергетичної щілини між остовною та валентною зонами, тобто повинно виконуватися співвідношення  $E_{g2} > 0$ . Таким умовам реєстрації ОВЛ відповідають кристали, які мають широку заборонену зону  $E_{g1}$  і до складу яких належать катіони з низькою енергією йонізації  $E_{cc}$ .

На початку досліджень ОВЛ зусилля дослідників були спрямовані на доведення природи явища як випромінювального переходу між аніонною валентною зоною та найближчою катіонною зоною. Відповідь на це запитання шукали в межах зонного підходу [2–6]. Припускали, що ОВЛ відображає такі параметри структури валентної зони, як її ширину та густину електронних станів. Взаємозв'язок між шириною спектрів ОВЛ і шириною валентної зони вдалося продемонструвати завдяки характеру змін у спектрах ОВЛ у разі переходу від лужногалоїдних кристалів (ЛГК) до кристалів типу  $ABX_3$  [1]. В останніх збільшення кількості галоїдів в елементарній комірці приводить до розширення валентної зони і відповідно збільшує ширину спектрів ОВЛ.

Отже, для кількісного опису механізму ОВЛ корисним є розрахунок енергетичної структури кристалів. З метою докладнішого вивчення ОВЛ, а також перевірки коректності певних теоретичних методів зонних розрахунків до кристалів типу  $ABX_3$  в роботі проведено зонно-енергетичні розрахунки перовськитоподібних кристалів  $KCaF_3$ ,  $RbCaF_3$  та  $CsCaF_3$  просторової групи симетрії  $O_h^1$  за методом псевдопотенціалу з урахуванням градієнтних поправок до обмінно-кореляційної енергії [7, 8].

## II. ТЕОРІЯ

Електронний енергетичний спектр кристала  $\varepsilon_{nk} = \varepsilon_n(\mathbf{k})$  в зоні номер  $n$ , у точці  $\mathbf{k}$  першої зони Бріллюена шукаємо як розв'язок рівняння Кона–Шема [9], яке в базисі плоских хвиль має такий вигляд:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left( \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{loc}^{ps}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{nloc}^{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right) c_{nk}(\mathbf{G}') = \varepsilon_{nk} c_{nk}(\mathbf{G}), \quad (3)$$

де  $V_H$  — потенціал електронів (потенціал Гартрі);  $V_{xc}$  — потенціал обмінно-кореляційної взаємодії, залежний від густини електронів;  $V_{loc}^{ps}$  — локальна та  $V_{nloc}^{ps}$  — нелокальна частини зберігаючого норму псевдопотенціалу [10];  $c_{nk}$  — варіаційні коефіцієнти розвинення хвильової функції електрона в кристалі за плоскими хвилями,  $\mathbf{G}$  — вектори оберненої ґратки.

Використання псевдопотенціалів, наведених у [10] у формі аналітичних апроксимант у прямому й оберненому просторах, дало змогу розрахувати елементи матриці для локального (loc) та нелокального (nloc) складників псевдопотенціалу. Останній формується за допомогою проекторів у вигляді гауссіанів на  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - стани Cs та Ca і на  $s$ -,  $p$ - стани F.

Знайдені з (3) варіаційні коефіцієнти використано для виконання такої ітерації. Спочатку обчислили густину електронів  $\rho(\mathbf{G})$  та потенціал  $V_H(\mathbf{G})$ . Далі за допомогою перетворення Фур'є [11] отримали  $\rho(\mathbf{r}_i)$  у вузлах сітки прямого простору, на якій і розраховували  $V_{xc}(\mathbf{r}_i)$ . Для підставлення обмінно-кореляційного потенціалу в систему рівнянь (3) наступної ітерації виконали його зворотне швидке перетворення Фур'є. Ітераційні цикли тривали до досягнення точності за енергією  $10^{-6}$  еВ. Кількість ітерацій для кристала  $KCaF_3$  становила 12 і була найбільшою порівняно з такою для інших кристалів, досліджених у цій праці. Кількість точок, що визначають сітку в елементарній комірці та в зоні Бріллюена,  $6 \times 6 \times 6$ . Кількість плоских хвиль у системі рівнянь (3) обмежували умовою  $E_{cut}^{PW} = 850$  еВ.

Обмінно-кореляційний потенціал  $V_{xc}$  вибирали в наближенні функціонала електронної густини LDA (local density approximation) [12, 13] з урахуванням її неоднорідності за допомогою градієнтних поправок до обмінної та кореляційної енергії GGA (generalized gradient approximation) [7, 8]. У розрахунках використовували функцію обмінного підсилення [8]. Обмінно-кореляційний потенціал  $V_{xc}$  визначали як функціональну похідну згідно з [13].

## III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### А. Кристал $KCaF_3$

Обчислено енергетичну зонну структуру кристала  $KCaF_3$  (параметр ґратки = 4.375 Å [14]). Результати показують (рис. 2), що  $2p$ -стани  $F^-$  роблять основний внесок у валентну зону кристала, енергетичне положення найвищої остовної зони в ділянці  $-10 \div (-9)$  еВ займають  $3p$ -стани  $K^+$ . Ширина валентної зони  $\Delta E_v$  дорівнює 2.0 еВ, різниця між  $2pF^-$  та  $3pK^+$  зонами  $E_{g2}$  становить 7.2 еВ (таблиця 1). Між теоретично розрахованими та експериментальними значеннями енергетичних параметрів ОВЛ можна побачити певну узгодженість (таблиця 1). Передусім це стосується енергетичної щілини  $E_{g2}$  та ширини валентної зони  $\Delta E_v$ , сумарні значення яких  $\Delta E_v + E_{g2}$  (як теоретичні, так і експериментальні) є приблизно однаковими.

Величина забороненої зони  $E_{g1}$ , розрахованої методом GGA приблизно вдвічі менша за експериментальне значення цієї щілини, знайденої при дослідженні спектрів ОВЛ. Така неточність використаного методу щодо визначення ширини забороненої зони  $E_{g1}$  є характерною для напівпровідників та діелектриків. Ми пояснюємо її неврахуванням зміни енергетичного положення остовних рівнів ( $\Delta E_{nl}$ ) при переході

від вільного атома до кристала, оскільки для останнього псевдопотенціал формується на основі енергетичного положення остовних рівнів вільного йона. Для глибоких рівнів енергії відносно зміщення  $\Delta E_{nl}/E_{nl}$  мале, однак для найвищих остовних рівнів енергії  $\Delta E_{nl}$  має порядок  $E_{nl}$ . Найбільші розбіжності розрахованих і виміряних параметрів електронних енергетичних спектрів отримуємо в наближенні LDA. Урахування градієнтних поправок (GGA) в обмінно-кореляційному потенціалі дає точніші значення зонних енергій. Однак розбіжності з експериментом усе ще значні. Причину цього ми вбачаємо в наближенні “замороженого остова”, застосованого при розрахунку параметрів псевдопотенціалу.

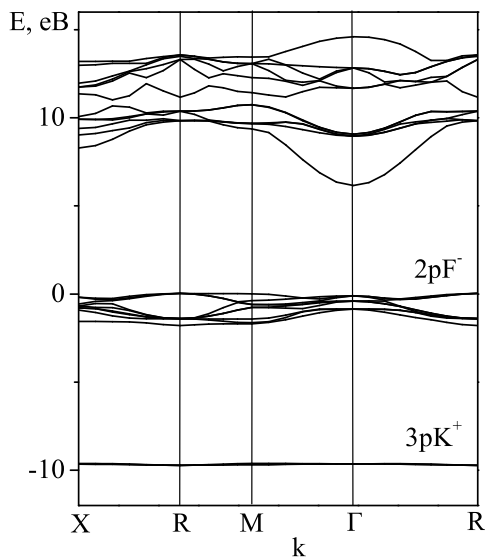


Рис. 2. Зонно-енергетична діаграма кристала KCaF<sub>3</sub>.

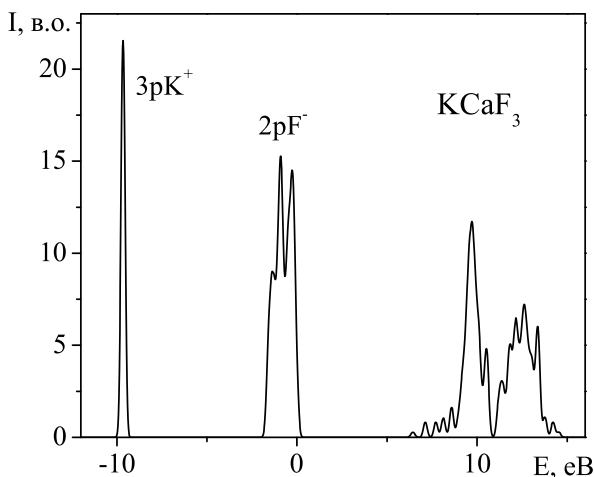


Рис. 3. Розподіл загальної густини станів кристала KCaF<sub>3</sub>.

Для докладнішого розуміння структури кожної із зон розраховано парціальні густини електронних станів. Головний внесок у густину станів валентної зони роблять *p*-стани F<sup>-</sup>, частка *s*- та *d*-станів є на поря-

док меншою. Тому вигляд структури валентної зони, в основному, буде пов'язаний з густиною *p*-станів F<sup>-</sup>. Знайшовши суму всіх парціальних густин електронних станів, отримуємо розподіл загальної густини станів кристала KCaF<sub>3</sub>, що зображено на рис. 3. Із розподілу видно, що загальна густина станів валентної зони формується трьома смугами з максимумами при -0.3, -1.0 та -1.4 еВ.

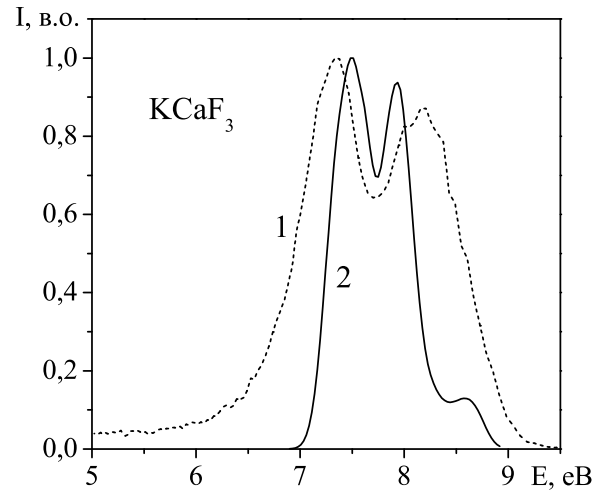


Рис. 4. Остовно-валентна люмінесценція (крива 1) та загальна густина *s*- і *d*-станів у валентній зоні (крива 2) кристала KCaF<sub>3</sub>.

Особливо важливою для розуміння природи випромінювальних остовно-валентних переходів у кристалі KCaF<sub>3</sub> є наявність внеску від *s*- і *d*-станів у повну густину станів валентної зони. Найближча до валентної остовна зона формується *3p*-станами K<sup>+</sup>. Тому випромінювальні переходи між остовною діркою *p*-типу та електронами валентної зони формуватимуться *s-p* і *d-p* переходами, оскільки *p-p* переходи є забороненими. Густина *s*- і *d*-станів валентної зони мала б відображати структуру смуги ОВЛ. На рис. 4 зіставлено спектр ОВЛ кристала KCaF<sub>3</sub>, виміряного при T = 300 K, та сумарну густину *s*- і *d*-станів у валентній зоні. Спектр ОВЛ кристала KCaF<sub>3</sub> складається з двох смуг випромінювання з максимумами при 7.4 та 8.2 еВ. Структуру, подібну до спектра ОВЛ, має і загальна густина *s*- і *d*-станів у валентній зоні (див. рис. 4, криві 1, 2). Загальна густина *s*- і *d*-станів у валентній зоні (рис. 4, крива 2) отримана розмиттям з  $\sigma_t = 0.1$  еВ. Енергетичне положення кривої 2 відповідає розрахунковим енергіям. Оскільки ширина смуги ОВЛ повинна відповідати ширині валентної зони ( $\Delta E_v = 2.9$  еВ), то наші результати свідчать, що розрахунок дає дещо занижене значення ширини валентної зони ( $\Delta E_v = 2.0$  еВ), що приводить до неточного збігу максимумів спектра ОВЛ та загальної густини *s*- і *d*-станів у валентній зоні (рис. 4). Однак теоретичні результати підтверджують певну кореляцію між шириною спектрів ОВЛ кристалів та парціальною густиною *s*- і *d*-станів у валентній зоні.

**В. Кристал RbCaF<sub>3</sub>**

Із розрахованої енергетичної структури кристала RbCaF<sub>3</sub> (рис. 5) видно, що найвища 4pRb<sup>+</sup> остошна зона є в ділянці -7 ÷ (-6) еВ. Розрахунок зроблено з використанням параметра ґратки = 4.452 Å [14]. Енергетична щілина E<sub>g2</sub> між 2pF<sup>-</sup> валентною зоною та 4pRb<sup>+</sup> остошною зоною дорівнює 4.4 еВ, ширина валентної зони ΔE<sub>v</sub> становить 1.9 еВ (таблиця 1). За-

гальна густина станів валентної зони (рис. 5) формується двома смугами з максимумами при -0.3 та -0.9 еВ. Вагомий внесок у загальну густина станів валентної зони дають p-стани F<sup>-</sup>, тоді як внески від s- та d-станів є на порядок нижчими. Аналогічно, як і в кристалі KCaF<sub>3</sub>, для кристала RbCaF<sub>3</sub> величина ΔE<sub>v</sub> + E<sub>g2</sub>, отримана за методом GGA (таблиця 1), близька до експериментального значення.

	KCaF <sub>3</sub>		RbCaF <sub>3</sub>		CsCaF <sub>3</sub>	
	GGA	Експ.	GGA	Експ.	GGA	Експ.
E <sub>cc</sub>	15.4 еВ	21.8 еВ	12.7 еВ	16.8 еВ	9.3 еВ	
E <sub>g1</sub>	6.2 еВ	12.9 еВ	6.4 еВ	11 еВ	6.9 еВ	
E <sub>g2</sub>	7.2 еВ	6.0 еВ	4.4 еВ	3.0 еВ	0 еВ	0 еВ
ΔE <sub>v</sub>	2.0 еВ	2.9 еВ	1.9 еВ	2.8 еВ	2.4 еВ	
ΔE <sub>v</sub> + E <sub>g2</sub>	9.2 еВ	8.9 еВ	6.3 еВ	5.8 еВ	2.4 еВ	

Таблиця 1.

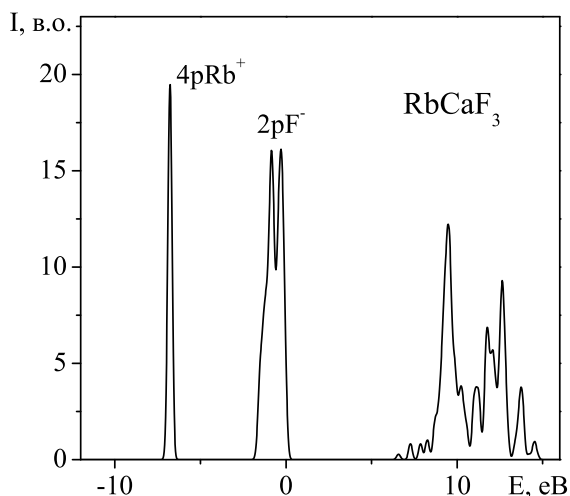


Рис. 5. Розподіл загальної густини станів кристала RbCaF<sub>3</sub>.

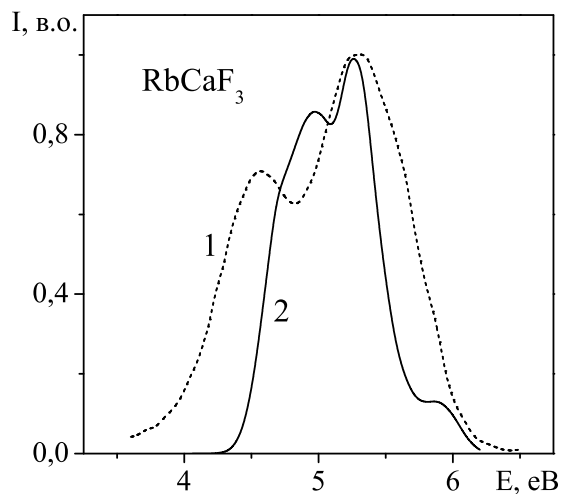


Рис. 6. Остошно-валентна люмінесценція (крива 1) та загальна густина s- і d-станів у валентній зоні (крива 2) кристала RbCaF<sub>3</sub>.

На рис. 6 зображено експериментальний спектр ОВЛ кристала RbCaF<sub>3</sub> [15], який має максимуми при 4.5 та 5.4 еВ (крива 1) та загальну густина s- і d-станів у валентній зоні (крива 2). Оскільки, найвища остошна зона формується 4p-станами Rb<sup>+</sup>, то сумарний внесок s- і d-станів у повну густина станів валентної зони мав би відображати структуру спектрів ОВЛ (рис. 6, крива 2). Загальна густина s- і d-станів (крива 2) дещо відмінна від експериментального спектра ОВЛ, однак слід відзначити їхній задовільний спектральний збіг. Отже, загальна густина s- і d-станів у валентній зоні відображає певною мірою спектр ОВЛ кристала RbCaF<sub>3</sub>.

**С. Кристал CsCaF<sub>3</sub>**

Результати енергетичної структури кристала CsCaF<sub>3</sub> (a = 4.523 Å за даними [14]), зображені на рис. 7, показують, що 5pCs<sup>+</sup> остошна зона розташована в ділянці -3 ÷ (-2) еВ і перекривається з валентною 2pF<sup>-</sup> зоною. Цей результат (таблиця 1) дає підстави стверджувати про неможливість існування остошно-валентної люмінесценції в кристалі CsCaF<sub>3</sub>, оскільки для спостереження ОВЛ необхідною є наявність енергетичної щілини E<sub>g2</sub> між вершиною остошної зони та дном валентної зони. Цей висновок, що

$E_{g2} = 0$ , добре узгоджується з експериментальними результатами дослідження люмінесценції кристалів CsCaF<sub>3</sub> та CsMgF<sub>3</sub>. Для них люмінесценція, зумовлена остовно-валентними переходами, не виявлена [16].

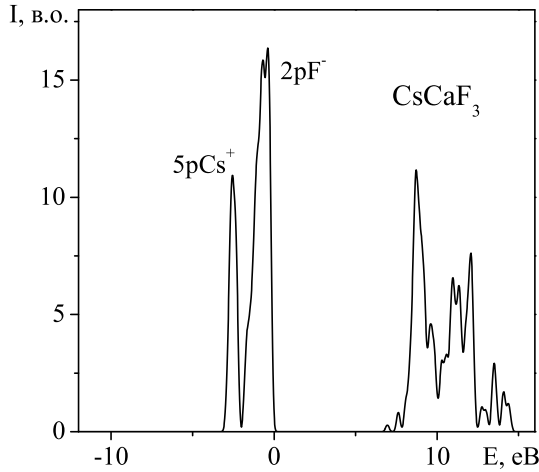


Рис. 7. Розподіл загальної густини станів кристала CsCaF<sub>3</sub>.

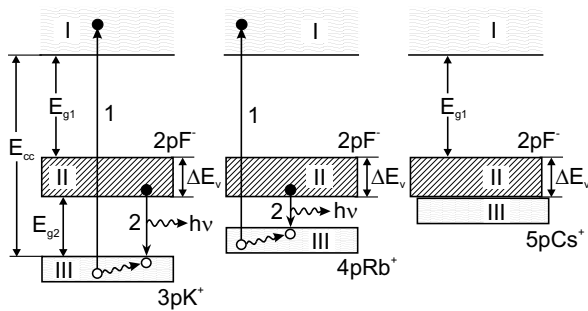


Рис. 8. Схеми розміщення енергетичних зон кристалів KCaF<sub>3</sub> (а), RbCaF<sub>3</sub> (б) та CsCaF<sub>3</sub> (в). (I — зона провідности; II — валентна зона; III — остовна зона).

На рис. 8 зображено узагальнену схему розміщення енергетичних зон кристалів KCaF<sub>3</sub> (а), RbCaF<sub>3</sub> (б) та CsCaF<sub>3</sub> (в), що демонструє загальну тенденцію зменшення енергетичної щільності  $E_{g2}$  (аж до її зникнення в CsCaF<sub>3</sub>) та зменшення енергії йонізації  $E_{cc}$  остовних рівнів у ряді  $3pK^+ \rightarrow 4pRb^+ \rightarrow 5pCs^+$ .

#### IV. ВИСНОВКИ

Застосовано метод псевдопотенціалу з урахуванням градієнтних поправок до обмінно-кореляційної енергії до розрахунку енергетичної структури кристалів KCaF<sub>3</sub>, RbCaF<sub>3</sub> та CsCaF<sub>3</sub>. Розраховані енергетичні параметри, такі, як енергетична щільність між найвищою остовною та валентною зонами ( $E_{g2}$ ) і ширина валентної зони ( $\Delta E_v$ ), певною мірою добре узгоджуються з експериментом. Проте енергетичне значення щільності  $E_{g1}$  занижене. Ця тенденція характерна для використаного методу при моделюванні електронної структури широкощільних діелектричних кристалів.

Зонно-енергетичні розрахунки кристалів  $ABX_3$  ( $A = K, Rb, Cs; B = Ca; X = F$ ) показують, що для кристалів KCaF<sub>3</sub> та RbCaF<sub>3</sub> найвищі остовні рівні формуються  $3p$ -станами  $K^+$  та  $4p$ -станами  $Rb^+$  відповідно. Сумарний внесок від  $s$ - і  $d$ -станів у повну густину станів валентної зони має структуру, подібну до спектрів остовно-валентної люмінесценції цих кристалів, тому  $s-p$  і  $d-p$  переходи є відповідальними за формування спектрів ОВЛ. Результати розрахунку енергетичної структури кристала CsCaF<sub>3</sub> вказують на перекриття остовної  $5pCs^+$  та валентної  $2pF^-$  зон, що унеможливує спостереження ОВЛ у цьому кристалі.

[1] А. С. Волошиновський, П. О. Родний, *Випромінювальні остовно-валентні переходи в широкощільних діелектричних кристалах* (Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2004).  
 [2] P. A. Rodnyi, *Physical Processes in Inorganic Scintillators* (CRC Press LLC, Boca Raton, FL, New York, 1997).  
 [3] M. Itoh, M. Kamada, *J. Phys. Soc. Jpn* **70**, 3446 (2001).  
 [4] И. Ф. Бикметов, А. Б. Соболев, *Физ. тверд. тела* **33**, 268 (1991).  
 [5] А. Ю. Кузнецов, А. Б. Соболев, А. С. Макаров, А. Н. Величко, *Физ. тверд. тела* **47**, 1950 (2005).  
 [6] V. N. Makhov, M. A. Terekhin, M. Kirm, S. L. Molodtsov, D. V. Vyalikh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **537**, 113 (2005).  
 [7] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).  
 [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).  
 [9] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).  
 [10] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).  
 [11] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. J. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).  
 [12] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).  
 [13] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).  
 [14] К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галогидных соединений ABX<sub>3</sub>* (Наука, Новосибирск, 1981).  
 [15] J. Jansons, Z. Rachko, J. Valbis, J. Andriessen, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, N. M. Khaidukov, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 1589 (1993).  
 [16] А. С. Волошиновський, *Укр. фіз. журн.* **39**, 204 (1994).

**ELECTRONIC ENERGY STRUCTURE AND CORE-VALENCE LUMINESCENCE  
OF  $ABX_3$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $B = \text{Ca}$ ;  $X = \text{F}$ ) CRYSTALS**

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

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

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

<sup>3</sup>*HASYLAB at DESY, 85 Notkestr., Hamburg, DE-22607, Germany,*

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

The electronic energy structure calculation for  $\text{KCaF}_3$ ,  $\text{RbCaF}_3$  and  $\text{CsCaF}_3$  crystals was performed by the pseudopotential method taking into account the gradient corrections for the exchange-correlation energy. A comparison of calculated energy parameters (energy bandgap, valence band width, etc.) with the corresponding experimental results obtained from the analysis of core-valence luminescence spectra was made for these crystals. The accuracy of this method was analyzed for the energy structure calculation of wide bandgap insulator crystals. Some correlation was noted between the form of core-valence luminescence spectra and partial density of the  $s$ - and  $d$ -states.