

Локальная кристаллическая структура примесных ионов Zn^{2+} в кристалле $LiF:U, Zn$

© В.А. Чернышев, А.В. Абросимов, Т.С. Королева*, А.Н. Черепанов**

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

* Институт физики Национальной академии наук Киргизии,
720071 Бишкек, Киргизия

** Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: tch@dpt.ustu.ru

Представлены результаты расчета структуры решетки кристалла $LiF:U, Zn$ вблизи локального центра примесного иона Zn^{2+} , полученные в рамках оболочечной модели и приближения парных потенциалов.

Работа выполнена в рамках программы „Университеты России“ (грант УР.02.01.023) при поддержке Уральского научно-образовательного центра „Перспективные материалы“ REC-005 (грант ЕК-005-X1), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16427), гранта НАТО NPST.EAP.CLG 980674 и Центра детекторных технологий.

1. Введение

Кристаллы фторида лития, активированного ураном ($LiF:U, Me$, где $Me=Zn, Cu, Ti, Sr, Sc$ и др.), на протяжении многих лет остаются актуальными объектами исследования [1,2]. На их основе предложен ряд сцинтилляционных устройств и радиационных детекторов. Основным компонентом центров свечения в кристаллах $LiF:U, Me$ является ион U^{6+} в виде комплекса UO_5F [2] или UO_6 [1]. Кислород оказывается необходимым компонентом сложного уранового центра свечения. Комплексы UO_6 стабилизируются, а в ряде случаев сенсibiliзируются соактивирующими примесями, такими как Zn, Cu, Sr, Ti и др., поэтому в целом центр свечения в $LiF:U, Me$ представляет собой сложный кластер.

Для иона U^{6+} в решетке LiF характерна интенсивная люминесценция со спектром свечения в зеленой области. Наблюдаются десятки линий, связанных с ионами U^{6+} . Примесные ионы-соактиваторы влияют в основном на перераспределение интенсивностей этих линий. Характерных полос для большинства из упомянутых выше ионов-соактиваторов в спектрах свечения $LiF:U, Me$ не наблюдается. Исключение составляют ионы Ti^{4+} [3], Cu^+ [3], Zn^{2+} [4]. Первые два типа ионов проявляются в виде слабых широких полос в области 460–500 nm, а ионы цинка — в виде узкой линии 487 nm. Это обстоятельство позволяет выделить ионы Zn^{2+} из числа других ионов-соактиваторов в системе $LiF:U, Me$ как проявляющие свою индивидуальность в спектрах.

В настоящей работе рассмотрена локальная кристаллическая структура примесного центра Zn^{2+} , выделяемого в качестве регионального из сложного кластерного образования, включающего ион Zn^{2+} и ион U^{6+} с их ближайшим окружением (несколько сот ионов).

2. Методика и результаты расчета

Кристаллическая структура ионного кристалла, состоящего из ионов с заполненными оболочками, может быть адекватно описана в приближении парных взаимодействий с использованием оболочечной модели [5]. В настоящей работе в рамках такой модели был проведен расчет локальной кристаллической структуры примесного центра $LiF:Zn^{2+}$.

Энергия парных взаимодействий может быть представлена в виде

$$E_{ij} = A \exp(-r_{ij}/\rho) - Cr_{ij}^{-6} + q_i q_j / r_{ij}, \quad (1)$$

где два первых слагаемых описывают близкоедействующее взаимодействие, а именно близкоедействующее отталкивание (в форме Борна–Майера), и взаимодействие Ван-дер-Ваальса, а последнее слагаемое определяется кулоновским взаимодействием. Величины A, ρ и C — параметры модели.

При расчетах катионы Li^+ считались жесткими, анионы F^- рассматривались в оболочечной модели. При этом заряды ионов соответствовали ионной связи, заряд Li был принят равным $+e$, сумма зарядов остова и оболочки иона F^- составляла $-e$. В рамках оболочечной модели взаимодействие остова и оболочки иона F^- записывается в виде

$$E_{core-shell} = \frac{1}{2} k r^2, \quad (2)$$

где r — смещение оболочки относительно остова, k — параметр модели. Близкоедействующее взаимодействие между катионами не учитывалось вследствие значительной удаленности их друг от друга.

Расчет был проведен с использованием программы GULP [6]. При этом учитывались параметры взаимодействий, заряды остовов и оболочки F , величины которых приведены в табл. 1. Кулоновское взаимодействие

Таблица 1. Параметры модели

Ионы	Взаимодействие остов–остов			
	A, eV	$\rho, \text{Å}$	$C, eV \cdot \text{Å}^6$	Радиус действия, Å
$Li^+ - F^-$	443.830	0.2714	0.00	10.0
$F^- - F^-$	911.690	0.2707	13.80	10.0
$Zn^{2+} - F^-$	1482.300	0.2664	0.00	10.0
Взаимодействие остов–оболочка				
	$k, eV \cdot \text{Å}^{-2}$	Заряд оболочки, e	Заряд остова, e	
$F_{core} - F_{shell}$	24.36	-1.378	0.378	

Таблица 2. Постоянная решетки a , упругие постоянные C_{ij} и диэлектрические проницаемости ϵ кристалла LiF

	$a, \text{Å}$	C_{11}, GPa	C_{12}, GPa	C_{44}, GPa	ϵ_∞	ϵ_0
Расчет	4.024	125	58.9	58.9	8.5	1.9
Эксперимент	4.028	112	63.2	45.6	8.9	1.9

в программе GULP рассчитывается методом Эвальда. Использование этих параметров для расчета кристаллической структуры чистого кристалла LiF дает хорошие результаты (табл. 2).

Примесный ион Zn^{2+} замещает катион Li^+ в кристалле-матрице (рис. 1). При этом образуется избыточный положительный заряд. В данных расчетах компенсация заряда считалась нелокальной.

В программе GULP для расчета кристаллической структуры примесного центра используется метод Мотта–Литлттона. При расчетах регион 1, включающий примесный ион и окружающие его ионы, имел радиус 10 Å и содержал 485 ионов. Радиус региона 2, в котором релаксация ионов ограничена, составлял 20 Å . Координаты ионов в регионе 1 определяются из условия минимума энергии кристаллической решетки. Расчеты показали, что замещение иона Li^+ ионом Zn^{2+} с близким радиусом (0.76 и 0.74 Å [7]), но с избыточным положительным зарядом вызывает значительное искажение кристаллической решетки вблизи примесного иона. На рис. 2 приведены величины радиальных смещений ионов вблизи Zn^{2+} . Здесь удобно использовать понятие орбиты — группы ионов, преобразующихся друг через

Таблица 3. Координаты ионов орбит в чистой и искаженной решетках LiF (в Å)

Орбита	Тип ионов	LiF (чистая решетка)			LiF: Zn^{2+} (искаженная решетка)			Число ионов в орбите
		x	y	z	x	y	z	
	Zn	0	0	0	0	0	0	
1	F	2.0119	0	0	2.0046	0	0	6
2	Li	2.0119	2.0119	0	2.1045	2.1045	0	12
3	F	2.0119	2.0119	2.0119	1.9948	1.9948	1.9948	8
4	Li	4.0238	0	0	4.0658	0	0	6
5	F	4.0238	2.0119	0	4.0295	2.0108	0	24
6	Li	4.0238	2.0119	2.0119	4.0521	2.0257	2.0257	24
7	Li	4.0238	4.0238	0	4.0554	4.0554	0	12
8	F	4.0238	4.0238	2.0119	4.0189	4.0189	2.0086	24
9	F	0	6.0358	0	0	6.0367	0	6
10	Li	6.0358	2.0119	0	6.0546	2.0188	0	24
11	F	6.0358	2.0119	2.0119	6.0347	2.0119	2.0119	24
12	Li	4.0238	4.0238	4.0238	4.0347	4.0347	4.0347	8
13	F	6.0358	4.0238	0	6.0364	4.0253	0	24
14	Li	6.0358	4.0238	2.0119	6.0486	4.0309	2.0181	48
15	Li	0	8.0477	0	0	8.0576	0	6
16	F	6.0358	4.0238	4.0238	6.0342	4.0236	4.0236	24
17	F	2.0119	8.0477	0	2.0115	8.0458	0	24
18	Li	8.0477	2.0119	2.0119	8.0570	2.0153	2.0153	24
19	Li	6.0358	6.0358	0	6.0462	6.0462	0	12
20	F	6.0358	6.0358	2.0119	6.0325	6.0325	2.011	24
21	Li	8.0477	4.0238	0	8.0587	4.0292	0	24
22	F	8.0477	4.0238	2.0119	8.0436	4.0218	2.0113	48
23	Li	6.0358	6.0358	4.0238	6.0439	6.0439	4.0300	24
24	Li	8.0477	4.0238	4.0238	8.0605	4.0304	4.0304	24

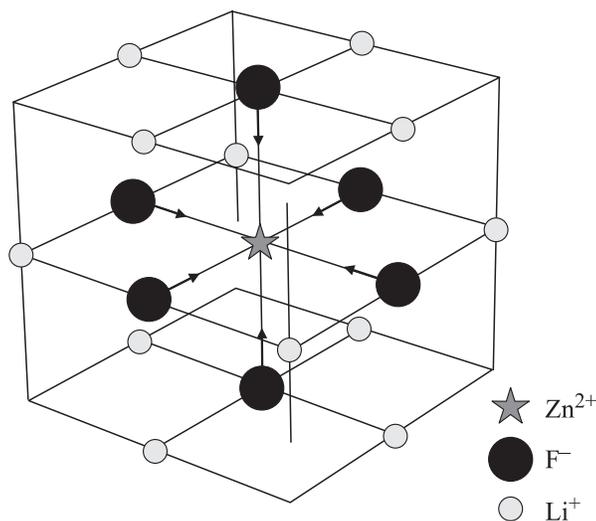


Рис. 1. Примесный центр Zn^{2+} в кристалле LiF.

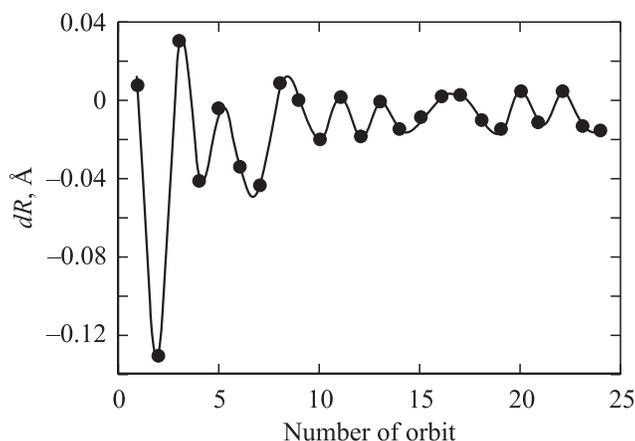


Рис. 2. Радиальные смещения орбит вблизи примесного иона. Положительный знак величины dR соответствует уменьшению радиальной координаты (смещению к примесному иону).

друга при всех операциях симметрии точечной группы примесного кристалла. В данном случае каждая из первых восьми координационных сфер вокруг примесного иона представляет собой одну орбиту, а более далекие координационные сферы могут состоять из двух орбит.

Первая орбита (шесть ионов F) сжимается (рис. 1), следующая за ней орбита (двенадцать ионов Li^+) расширяется. Она испытывает наиболее сильные смещения (около 0.13 \AA) вследствие отталкивания от примеси с избыточным положительным зарядом. После седьмой орбиты (рис. 2) радиальные смещения становятся малыми и не превышают 0.02 \AA . Координаты ионов орбит в чистой и искаженной решетках приведены в табл. 3 (даны координаты одного иона из каждой орбиты).

Как показывают расчеты, радиальные смещения орбит вблизи примесного иона Zn^{2+} стабилизируются начиная с восьмой-девятой орбиты, т.е. на расстоянии $\sim 4\text{--}6 \text{ \AA}$ от центрального иона Zn^{2+} (табл. 3). Это позволяет

предположить, что ядром регионального примесного центра Zn^{2+} могут быть 116–122 иона его ближайшего окружения, расположенные на этих восьми-девятой орбитах. Данные орбиты можно условно считать границей между устойчивым Zn^{2+} -регионом и регионом, образованным ионом $(UO_6)^{6-}$, обеспечивающим нелокальную компенсацию избыточного положительного заряда иона Zn^{2+} .

Список литературы

- [1] W.A. Runciman. *Nature* **175**, 1082 (1955).
- [2] А.А. Каплянский, Н.А. Москвин, П.П. Феофилов. *Опт. и спектр.* **16**, 4, 619 (1964).
- [3] М.М. Кидибаев. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах (Li, Na)F-U, Ме. УГТУ, Екатеринбург (1999). 220 с.
- [4] Т.С. Королева. Автореф. канд. дис. Каракол (1996).
- [5] W.A. Runciman, E.Y. Wong, *J. Chem. Phys.* **71**, 1838 (1979).
- [6] C. Catlow, M. Norgett. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 1325 (1973).
- [7] C. Catlow, A. Chadwick, J. Corish. *J. Solid State Chem.* **48**, 65 (1983).