

Влияние гидростатического и химического давления на кристалл BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{2+}$

© А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, В.А. Чернышев, М.Ю. Угрюмов, С.В. Котоманов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 июля 2001 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2001 г.)

В рамках оболочечной модели в приближении парных потенциалов исследовано влияние гидростатического давления на кристалл BaF_2 . Смоделирован структурный фазовый переход из кубической в орторомбическую фазу. Исследовано поведение параметров ячейки α - и β -фаз BaF_2 под действием гидростатического давления (от 0 до 12 GPa). Рассчитаны частоты фундаментальных колебаний кристалла BaF_2 в обеих фазах при гидростатическом сжатии (0–3.5 GPa). Изучено влияние химического давления на кристалл BaF_2 посредством моделирования смешанных кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{F}_2$ (Me = Ca, Sr). Показано, что при концентрации примеси до 15–20 at.% постоянная решетки изменяется так же, как и при гидростатическом давлении, возрастающем до P_c , соответствующем фазовому переходу в орторомбическую фазу.

Исследовано влияние химического и гидростатического давления на допированный кристалл $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. Рассчитана зависимость величины сдвига бесфононных линий поглощения и люминесценции от расстояния Eu^{2+} -лиганд.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразования № E00-3.4-227 и REC 005 (CRDF).

Флюорит бария BaF_2 является одним из лучших материалов для создания электромагнитных калориметров высоких энергий, а также сцинтилляторов [1,2], поэтому исследование поведения этого материала под влиянием внешних воздействий и примесей на структуру и динамику кристаллической решетки продолжает оставаться актуальным. Спектры поглощения и люминесценции примесных центров Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Ce^{3+} в BaF_2 неоднократно исследовались экспериментально [3–5]. Расчет структуры и динамики примесных центров РЗМ-ионов во флюоритах одним из первых выполнил Малкин [6,7]. В последнее время исследуются примесные центры в смешанных кристаллах, например $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ [8]. Создание подобных смешанных систем связано с необходимостью улучшить люминесцентные и механические свойства BaF_2 , поскольку одним из недостатков этого кристалла является невысокая механическая прочность вследствие его рыхлой структуры [2]. Влияние гидростатического давления на чистый флюорит бария также было экспериментально исследовано [9]. Согласно данным эксперимента, этот кристалл претерпевает структурный фазовый переход (ФП) из кубической в орторомбическую фазу при давлении 2.6 GPa и переход в более низкосимметричную фазу при еще более высоком давлении. Искажение кристаллической решетки под воздействием давления, а также структурный ФП влияют на спектры люминесценции примесного иона. По изменению спектров люминесценции примесного РЗМ-иона можно судить о существующих механических напряжениях в кристалле [10]. Поэтому является актуальным моделирование воздействий гидростатического и химического давлений на чистый и допированный кристалл BaF_2 на микроскопическом уровне. Эти вопросы рассматриваются в настоящей работе.

1. Модель расчета энергии кристалла

Равновесные положения ионов в кристалле могут быть найдены путем минимизации энергии кристаллической решетки. В оболочечной модели в приближении парных потенциалов выражение для энергии решетки имеет вид

$$U_{\text{lat}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k(\neq i)} V_{ik} + \frac{1}{2} \sum_i \kappa_i \delta_i^2, \quad (1)$$

где $\kappa_i \delta_i$ — энергия взаимодействия остов–оболочка i -го иона и V_{ik} — энергия взаимодействия между i -м и k -м ионами, которая может быть выражена следующим образом:

$$V_{ik} = \frac{X_i X_k}{r_{ik}} + \frac{Y_i X_k}{|r_{ik} - \delta_i|} + \frac{X_i Y_k}{|r_{ik} + \delta_k|} + \frac{Y_i Y_k}{|r_{ik} - \delta_i + \delta_k|} + f_{ik}(r_{ik}) + g_{ik}(|r_{ik} - \delta_i + \delta_k|), \quad (2)$$

где функция

$$f_{ik}(r) = -A_{ik} \exp(-B_{ik} r)/r \quad (3)$$

описывает близкодьющую экранировку электростатического взаимодействия остовов ионов, а функция

$$g_{ik}(r) = C_{ik} \exp(-D_{ik} r) - \lambda_{ik}/r^6 \quad (4)$$

описывает близкодьющее отталкивание между оболочками ионов, записанное в форме потенциала Борна–Майера и взаимодействие Ван-дер-Ваальса; X_i, Y_i — заряды остова и оболочки i -го иона, r_{ik} — расстояние между остовами i -го и k -го ионов. В нашей работе были использованы следующие значения для зарядов остовов: $X_{\text{F}} = +5$, $X_{\text{Ca, Sr, Ba, Eu}} = +8$. Величины параметров

парных взаимодействий, постоянных остов–оболочка и методы их получения приведены в предыдущих работах [11–13]. Используемые параметры потенциалов позволяют рассчитать постоянную кристаллической решетки, упругие и диэлектрические постоянные MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с отклонением от экспериментальных значений в пределах 10%.

При расчете структуры примесного центра кристалл подразделялся на две части: дефектную область и остаток кристалла. Дефектная область включает примесный ион и близлежащие ионы кристалла-матрицы, которым позволено релаксировать в рамках заданной симметрии. Ионы остатка кристалла считаются неподвижными. Размер дефектной области выбирался таким, чтобы дальнейшее его увеличение не приводило к существенным изменениям положений ионов в этой области. В наших расчетах дефектная область включала девять координационных сфер вокруг примесного иона. Расчет энергии кулоновского взаимодействия ионов дефектной области с ионами остатка кристалла выполнялся с использованием метода Эвальда.

Чтобы учесть влияние гидростатического давления, в выражение (1) для расчета энергии кристалла добавляется член $+PV$, где P — внешнее гидростатическое давление, V — объем примитивной ячейки кристалла (таким образом, равновесная структура находится не из условия минимума энергии кристалла E (1), а из условия минимума термодинамического потенциала $H = E + PV$). Влияние давления на примесный кристалл рассчитывалось следующим образом: проводился самосогласованный расчет параметров кристаллической ячейки под воздействием давления для чистого кристалла, затем полученные параметры использовались в расчетах для примесного кристалла.

2. Влияние гидростатического и химического давлений на BaF_2

2.1. Влияние гидростатического давления на структуру BaF_2 . Известны две модификации кристалла BaF_2 : кубическая β -фаза, кристаллическая структура которой описывается пространственной группой O_h^5 , и орторомбическая α -фаза, группа симметрии которой D_{2h}^{16} . Орторомбическая фаза характеризуется более высокой плотностью, более высоким координационным числом катиона (девять в α -фазе, тогда как в β -фазе восемь). Примитивная ячейка орторомбической фазы содержит 12 ионов (четыре иона Ba и два симметрично неэквивалентных типа ионов фтора: четыре иона F1 и четыре иона F2). Все 12 ионов находятся в позиции 4c. Координаты ионов в примитивной ячейке в долях постоянных решетки приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, координаты ионов выражаются через параметры U, V, U_1, V_1, U_2, V_2 (пространственная группа $Pbnm$). Рассчитанные нами параметры U и V при давлении

Таблица 1. Координаты ионов в примитивной ячейке α -фазы BaF_2 (пространственная группа $Pbnm$)

Ион	X	Y	Z
Pb	U	V	0.25
Pb	$0.5 - U$	$V + 0.5$	0.25
Pb	$1 - U$	$1 - V$	-0.25
Pb	$0.5 + U$	$0.5 - V$	-0.25
F1	U_1	V_1	0.25
F1	$0.5 - U_1$	$V_1 + 0.5$	0.25
F1	$1 - U_1$	$1 - V_1$	-0.25
F1	$0.5 + U_1$	$0.5 - V_1$	-0.25
F2	U_2	V_2	0.25
F2	$0.5 - U_2$	$V_2 + 0.5$	0.25
F2	$1 - U_2$	$1 - V_2$	-0.25
F2	$0.5 + U_2$	$0.5 - V_2$	-0.25

Таблица 2. Параметры U и V при давлении 4.6 GPa

Тип иона	U		V	
	расчет	эксперимент [9]	расчет	эксперимент [9]
Ba	0.110	0.112	0.253	0.259
F1	0.431	0.433	0.354	0.361
F2	0.323	0.320	0.033	0.039

Примечание. Данные приведены в пространственной группе $Pbnm$.

4.6 GPa в сравнении с экспериментальными данными приведены в табл. 2.

При достижении определенного критического давления P_c происходит структурный фазовый переход из β - в α -фазу. Согласно экспериментальным данным, P_c равно 2.6 GPa [9].

В результате наших расчетов была получена зависимость энергии примитивной ячейки кристалла BaF_2 от гидростатического давления для кубической и орторомбической фаз (рис. 1). В ходе расчетов при параметрически заданной величине давления находилась минимум энергии кристаллической решетки. В кубической фазе энергия кристаллической решетки являлась функцией параметра решетки, а в орторомбической фазе — функцией трех параметров решетки и параметров U, V, U_1, V_1, U_2, V_2 . Как видно из графиков, зависимость имеет линейный вид для обеих фаз. Согласно нашим расчетам, фазовый переход происходит при 2.5 GPa. Также нами был предсказан структурный фазовый переход из β - в α -фазу в кристаллах CaF_2 (2.9 GPa) и SrF_2 (3 GPa). В результате расчетов также были получены зависимости постоянных решетки BaF_2 от давления для обеих фаз (рис. 2). Результаты расчета хорошо совпадают с экспериментом. Согласно нашим расчетам, при фазовом переходе из β - в α -фазу происходит уменьшение объема примитивной ячейки примерно на 10%, что согласуется с экспериментальными данными [9].

2.2. Влияние гидростатического давления на частоты фундаментальных колебаний

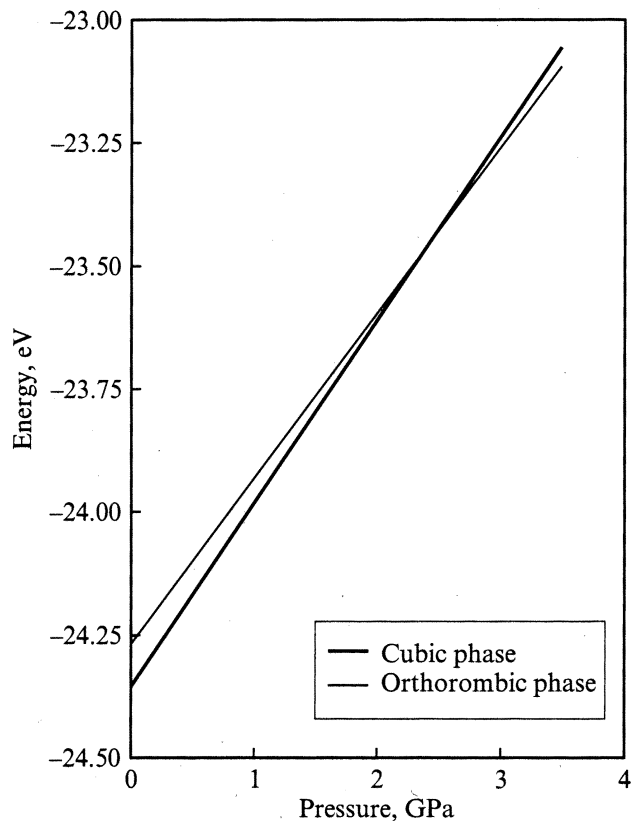


Рис. 1. Зависимость энергии примитивной ячейки BaF_2 от давления.

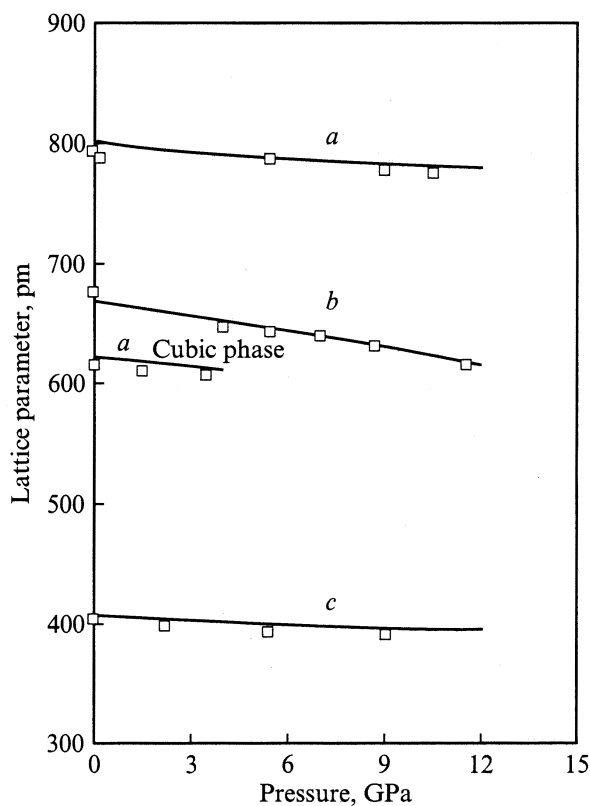


Рис. 2. Зависимость постоянных решетки BaF_2 от давления. Квадраты — эксперимент [9].

В BaF_2 . Исследования частот фундаментальных колебаний (ФК) BaF_2 проводятся довольно давно [14–16], поскольку этот кристалл является основой для создания примесных центров $BaF_2:Me$ ($Me = Er, Y, Yb, Lu, Eu$), кроме того, BaF_2 обладает высокой ионной проводимостью в обеих фазах. Нами была получена зависимость частот ФК от давления для кубической и орторомбической фаз BaF_2 (табл. 3). В таблице для орторомбической фазы приведены зависимости только для частот наиболее интенсивных линий комбинационного рассеяния, наблюдаемых на эксперименте [14]. Как видно из таблицы, частоты ФК линейно зависят от давления, производная имеет положительный знак (также и для остальных частот, не приведенных в данной работе).

2.3. Влияние химического давления на кристаллическую структуру BaF_2 . Влияние химического давления на кристалл BaF_2 исследовалось путем моделирования смешанных кристаллов $Ba_{1-x}Ca_xF_2$ и $Ba_{1-x}Sr_xF_2$, в которых часть ионов Ba^{2+} изовалентно замещена на ионы меньшего радиуса. Расчеты были выполнены методом виртуального кристалла [17]. Параметры парного взаимодействия катион-фтор в рамках метода виртуального кристалла записываются в виде

$$A_{Ba_{1-x}Me_x-F(Me=Ca,Sr)}(x) = (1-x)A_{Ba-F} + xA_{Me-F}, \quad (5)$$

где $x \in [0, 1]$ — доля примеси в исходном кристалле, $A_{Ba_{1-x}Me_x-F}$ — параметр парного взаимодействия для узла кристаллической решетки, в котором с вероятностью x находится Me ($Me = Ca, Sr$) и с вероятностью $(1-x)$ находится Ba . Константа взаимодействия остов-оболочка $k_{Ba_{1-x}Me_x}$ определяется аналогичным образом. В результате моделирования получены зависимости параметра кристаллической решетки кристаллов $Ba_{1-x}Ca_xF_2$ и $Ba_{1-x}Sr_xF_2$ от величины концентрации x (рис. 3). Результаты расчетов хорошо аппроксимируются линейной зависимостью в согласии с данными эксперимента $\partial a/\partial x = -53.76$ а.е. для $Ba_{1-x}Ca_xF_2$ и $\partial a/\partial x = -31.01$ (–39.59) а.е. для $Ba_{1-x}Sr_xF_2$ (где a — постоянная решетки; в скобках указаны данные эксперимента [18]). При сравнении этих зависимостей с зависимостью постоянной решетки кубического BaF_2 от внешнего гидростатического давления (рис. 3) можно

Таблица 3. Зависимость частот фундаментальных колебаний BaF_2 от давления

Фаза	Симметрия колебания	ν_0, cm^{-1}	$\partial \nu / \partial P, \text{cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$
Кубическая фаза	F_{2g} (расчет)	275	6.5
	F_{2g} (эксперимент [14])	241	8.5 (± 0.6)
	F_{1u} (расчет)	184	6.5
Орторомбическая фаза	A_g (расчет)	91	6.5
	A_g (расчет)	283	6.7

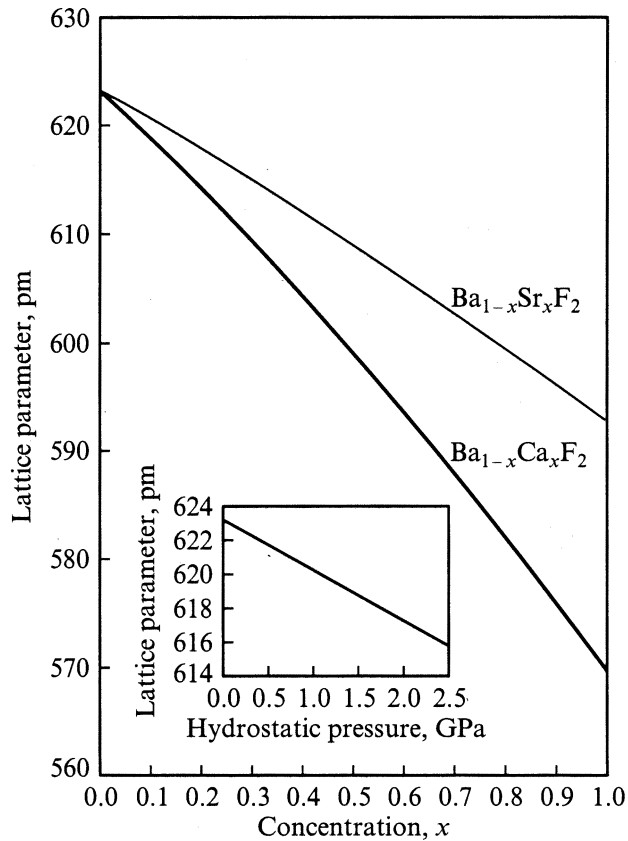


Рис. 3. Зависимость постоянной решетки кубического BaF₂ от гидростатического давления и концентрации примеси x .

увидеть, что зависимость постоянной решетки от гидростатического давления вплоть до точки фазового перехода аналогична зависимостям постоянной решетки от величины концентрации x в интервале от 0 до 15–20 at.%. Величина постоянной решетки BaF₂, соответствующая величине примеси 15–20%, соответствует величине постоянной решетки вблизи фазового перехода.

3. Влияние гидростатического и химического давления на BaF₂:Eu²⁺

Данная часть работы посвящена установлению зависимости между величиной сдвига бесфонных линий (БФЛ) поглощения и люминесценции иона Eu²⁺ во флюоритах и величиной внешнего воздействия (гидростатическое сжатие, химическое давление).

Ион Eu²⁺ в кристаллах MeF₂ заменяет катион и находится в центре куба из восьми ионов фтора. Примесные спектры поглощения и люминесценции связаны с f^7-f^6d -межконфигурационными переходами [19] и могут служить детекторами внутренних деформаций в кристалле [10,20] из-за чувствительности возбужденного Г₈ (f^6d)-уровня к расстоянию Eu²⁺–F[–] в кристалле.

Разный характер люминесценции Eu²⁺ в кристаллах CaF₂, SrF₂ и BaF₂ связан с различным положением примесного уровня Г₈ относительно дна зоны проводимости [21]. В CaF₂ и SrF₂, Г₈-уровень расположен в запрещенной зоне и наблюдаются узкие линии, в BaF₂ аномальная эмиссия связана с тем, что Г₈-уровень находится в полосе проводимости.

Согласно нашим расчетам, существует линейная зависимость между расстоянием Eu²⁺–F[–] и величиной внешнего гидростатического давления, приложенного к кристаллу во флюоритах CaF₂:Eu²⁺, SrF₂:Eu²⁺, BaF₂:Eu²⁺

$$\frac{\partial r}{\partial P} = s, \quad (6)$$

где r — расстояние примесный ион–лиганд, P — внешнее давление. Из экспериментов по пьезоспектроскопии следует, что в CaF₂:Eu²⁺ и SrF₂:Eu²⁺ зависимость частоты от давления линейна [19,22]

$$\frac{\partial \nu}{\partial P} = \mu, \quad (7)$$

где ν — частота, P — гидростатическое давление, коэффициент μ равен -45.1 и $-56.9 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ для CaF₂:Eu²⁺ и SrF₂:Eu²⁺. Таким образом, в данных пределах изменения расстояния Eu²⁺–F[–] зависимость частоты от расстояния можно считать линейной. Из (6) и (7) получаем коэффициент этой зависимости

$$\frac{\partial \nu}{\partial r} = \frac{\mu}{s} = \eta. \quad (8)$$

Величина η , приведенная из данных для CaF₂:Eu²⁺ и SrF₂:Eu²⁺, примерно одинакова ($9.2 \cdot 10^3$ и $9.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}/\text{a.u.}^{-1}$). Оценка η из экспериментальных данных по частотам БФЛ Eu²⁺ в CaF₂ и SrF₂ [4] дает значение, равное $1.006 \cdot 10^4$, близкое к определенным выше величинам. Таким образом, можно оценить величину сдвига БФЛ поглощения и люминесценции иона Eu²⁺ в CaF₂, SrF₂, BaF₂ при изменении расстояния примесный ион–лиганд в рамках линейной зависимости.

Влияние химического давления на BaF₂:Eu²⁺ исследовалось путем моделирования смешанного кристалла Ba_{1-x}Sr_xF₂:Eu²⁺. В результате расчетов была получена зависимость расстояния примесный ион–лиганд от величины x . Далее, принимая во внимание коэффициент η (η бралось равным $1.006 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}/\text{a.u.}^{-1}$), была получена зависимость величины сдвига БФЛ от концентрации x . Согласно нашим оценкам, сдвиг БФЛ пропорционален концентрации x стронция с коэффициентом $\kappa = -1.010 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Применение зависимости (8) к смешанным кристаллам можно считать возможным, потому что ближайшее окружение примесного иона–лиганды F[–] — сохраняется при замене части катионов кристалла–матрицы катионами другого сорта. Ионы металла находятся достаточно далеко от примесного иона и близкоедействующее взаимодействие примесный ион–металл в нашей модели не учитывается.

Из работы [21] следует, что расстояние между дном зоны проводимости и Γ_8 -уровнем иона Eu^{2+} составляет около 250 cm^{-1} . Такой сдвиг БФЛ в $Ba_{1-x}Sr_xF_2:Eu^{2+}$, согласно нашим оценкам, достигается при концентрации примеси $x \approx 30\%$.

Таким образом, в данной работе в рамках оболочечной модели в приближении парных потенциалов описан структурный фазовый переход первого рода из кубической в орторомбическую фазу под воздействием давления в кристалле BaF_2 . Исследовано влияние химического давления на кристалл BaF_2 путем моделирования смешанных кристаллов $Ba_{1-x}Ca_xF_2$ и $Ba_{1-x}Sr_xF_2$, где часть ионов Ba^{2+} заменена на ионы меньшего радиуса. Показано, что влияние примеси на величину постоянной решетки BaF_2 при концентрации x до 15–20 at.% аналогично влиянию гидростатического сжатия вплоть до P_c , соответствующего фазовому переходу.

Проведена оценка сдвига БФЛ поглощения и люминесценции иона Eu^{2+} в кристаллах CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 при изменении расстояния Eu^{2+} –лиганд. Согласно расчетам, величина сдвига линейно зависит от расстояния с коэффициентом, близким к $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}/\text{a.u.}^{-1}$

Список литературы

- [1] М. Кобаяши, М. Исши, Б.П. Соболев, З.И. Жмурова, Е.А. Кривандина. Твердотельные детекторы ионизирующих излучений. Сб. тез. докл. Изд-во УГТУ, Екатеринбург (1997). С. 197.
- [2] Б.П. Соболев, А.А. Быстрова, Е.А. Кривандина, З.Н. Жмурова. Информационный бюллетень РФФИ **5**, 2, 111 (1997).
- [3] P. Dorenbos, R. Visser, C.W.E. van Eijk, R.W. Hollander, H.W. den Hartog. Nucl. Instr. Meth. **A310**, 236 (1991).
- [4] А.А. Каплянский, П.П. Феофилов. Оптика и спектроскопия **13**, 2, 235 (1962).
- [5] D.L. Wood, W. Kaiser. Phys. Rev. **126**, 6, 2079 (1962).
- [6] Б.З. Малкин. ФТТ **11**, 5, 1208 (1969).
- [7] З.И. Иваненко, Б.З. Малкин. ФТТ **11**, 7, 1859 (1969).
- [8] K. Kawano, H. Akahane, R. Nakata, M. Sumita. J. Alloys Compounds **221**, 218 (1995).
- [9] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte. Phys. Rev. **B52**, 18, 13 247 (1995).
- [10] N.S. Sokolov, N.L. Yakovlev. In: Tenth Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth Transitional-Metal Ions / Ed. A.I. Ryskin, V.F. Masterov. Proc. SPIE 2706 (1996). С. 57.
- [11] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. Спектроскопия кристаллов. Наука. Л. (1989). С. 274.
- [12] V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Nikiforov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shahkin, A.Yu. Zaharov. Appl. Magn. Reson. **14**, 1, 37 (1998).
- [13] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин. ФТТ **40**, 12, 2172 (1998).
- [14] J.R. Kessler, E. Monberg, M. Nikol. J. Chem. Phys. **60**, 2, 5/057 (1974).
- [15] R.J. Elliott, W. Hayes, W.G. Kleppmann, A.J. Rushworth, J.F. Ryan. Proc. R. Soc. London. **A360**, 317 (1978).

- [16] Физика суперионных проводников / Под ред. М.В. Саламона. Зинатне, Рига (1982). 315 с.
- [17] N.J. Ramer, A.M. Rappale. J. Phys. Chem. Sol. **61**, 315 (2000).
- [18] M. Diaz, F. Lahoz, B. Villacampa, R. Cases, B. Sobolev, R. Alcalá. J. Lumin. **81**, 53 (1999).
- [19] А.А. Каплянский, А.К. Пржевуский. Оптика и спектроскопия **19**, 4, 597 (1965).
- [20] А.А. Каплянский, А.К. Пржевуский. Оптика и спектроскопия **20**, 6, 1045 (1966).
- [21] D.S. McClure. In: Tenth Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth Transitional-Metal Ions. / Ed. A.I. Ryskin, V.F. Masterov. Proc. SPIE 2706 (1996). С. 315.
- [22] И.В. Игнатъев, В.В. Овсянкин. Оптика и спектроскопия **49**, 3, 538 (1980).