

Локальная структура примесных центров Tm^{2+} и Yb^{3+} во фторидах MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$)

© А.Д. Горлов, В.А. Чернышев, М.Ю. Угрюмов, А.В. Абросимов

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

E-mail: Vladimir.Chernyshev@usu.ru

В оболочечной модели в приближении парных потенциалов рассчитана локальная кристаллическая структура кубических примесных центров $MeF_2:Tm^{2+}$ и $MeF_2:Yb^{3+}$, а также тригональных и тетрагональных центров $MeF_2:Yb^{3+}$ ($Me = Ca, Sr, Ba$).

Работа выполнена при поддержке грантов REC-005 (ЕК-005-XI) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 04-02-16427).

Интерес к исследованию примесных центров редкоземельных элементов (РЗМ) в широкозонных диэлектрических кристаллах MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$) связан с использованием этих материалов в качестве лазерных сред, детекторов ионизирующих излучений и сцинтилляторов. РЗМ ион (Tm^{2+} , Yb^{3+}) замещает катион Me^{2+} , при этом образуются кубические примесные центры (ПЦ) [1–3], а также в случае неизовалентного замещения ионом Yb^{3+} — тригональные и тетрагональные [4–6], в которых избыточный заряд компенсируется дополнительным дефектом решетки. Таким дефектом может быть ион F^- , находящийся в ближайшем междоузлии на оси C_3 или C_4 (рис. 1). Локальная кристаллическая структура ПЦ $MeF_2:Yb^{3+}$ и $MeF_2:Tm^{2+}$ исследована методом ДЭЯР [1–6], однако этим методом достаточно сложно определить положение ионов F^- , непосредственно окружающих примесный ион, вследствие эффектов ковалентности и перекрывания, а также невозможно определить положение катионов, обладающих нулевым ядерным спином. Одни из первых работ по расчету локальной структуры примесных центров РЗМ ионов в MeF_2 были сделаны Малкиным с сотрудниками [7,8]. В настоящей работе для определения локальной структуры ПЦ используется оболочечная модель и приближение парных взаимодействий.

1. Модель расчета энергии кристалла

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

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

где $k_i \delta_i^2$ — энергия взаимодействия остов–оболочка i -го иона, δ_i — смещение оболочки относительно его остова, V_{ik} — энергия взаимодействия между i -м и k -м ионами,

которая может быть выражена следующим образом:

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

где функция

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

описывает близкодействующую экранировку электростатического взаимодействия остовов ионов, а функция

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

— близкодействующее 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, \mathbf{r}_i — вектор, определяющий положение его остова. В настоящей работе использовались следующие значения для зарядов остовов: $X_F = +5$, $X_{Me} = +8$, $X_{Yb} = +11$, $X_{Tm} = +10$. Заряды оболочек были определены из условия $Z_i = X_i + Y_i$, где Z_i — заряд иона в данном соединении. Расчет энергии кулоновского взаимодействия выполнялся методом Эвальда. Параметры близкодействующего взаимодействия для MeF_2 приведены в работе [9]. При расчете близкодействующего взаимодействия $Yb^{3+}-F^-$ и $Tm^{2+}-F^-$ электростатическое экранирование не учитывалось, параметры C и D и параметр k иона Yb^{3+} были получены из условия оптимального совпадения рассчитанных и экспериментально определенных радиальных и угловых смещений анионов в ПЦ $MeF_2:Yb^{3+}$ и $MeF_2:Tm^{2+}$ ($C_{Yb,T-F} = 262.594$, $D_{Yb-F} = 2.054$, $D_{Tm-F} = 2.181$, $k_{Yb} = 25.020$ a.u.). Для расчета локальной кристаллической структуры ПЦ использовался метод внедренного кластера, дефектная область включала семь и более координационных сфер.

Таблица 1. Радиальные координаты ионов вблизи Tm^{2+} в кубических ПЦ $MeF_2 : Tm^{2+}$ (pm)

Сфера (тип ионов)	CaF ₂			SrF ₂			BaF ₂	
	Чистый кристалл	Эксперимент [3]	Расчет	Чистый кристалл	Эксперимент [3]	Расчет	Чистый кристалл	Расчет
1 (F)	235.8		238.5	250.3		244.3	267.5	251.1
2 (Me)	385.1		386.0	408.8		407.1	436.9	434.0
3 (F)	451.6	452.4(6)	452.0	479.3	479.0(14)	479.3	512.3	514.2

Примечание. Числа в скобках — величина ошибки в единицах последнего знака.

Таблица 2. Реальные координаты ионов вблизи Yb^{3+} в кубических ПЦ $MeF_2 : Yb^{3+}$ (pm)

Сфера (тип ионов)	CaF ₂			SrF ₂			BaF ₂		
	Чистый кристалл	Эксперимент [1]	Расчет	Чистый кристалл	Эксперимент [1]	Расчет	Чистый кристалл	Эксперимент [1]	Расчет
1 (F)	235.8		235.5	250.3		238.7	267.5		241.8
2 (Me)	385.1		391.6	408.8		412.6	436.9		439.7
3 (F)	451.6	448.7(7)	449.7	479.3	475.3(6)	476.8	512.3	506.5(18)	512.2

Примечание. Числа в скобках — величина ошибки в единицах последнего знака.

2. Кубические примесные центры $Tm^{2+} : MeF_2$

В кубических ПЦ $Tm^{2+} : MeF_2$ (табл. 1) расчеты предсказывают увеличение расстояния до лигандов на 3 pm в CaF₂ по сравнению с чистым кристаллом и уменьшение на 6 и 10 pm в SrF₂ и BaF₂. Согласно расчетам, ближайшее катионное окружение Tm^{2+} расширяется в CaF₂ и сжимается в SrF₂ и BaF₂. Угловые координаты ионов в CaF₂ изменяются мало (в пределах 0.02°), в SrF₂ и BaF₂ в третьей координационной сфере увеличиваются на 0.06° и 0.12°.

3. Кубические, тетрагональные и тригональные ПЦ $Yb^{3+} : MeF_2$

Согласно расчетам, в кубических ПЦ (табл. 2) расстояние Yb^{3+} -лиганд уменьшается, причем изменение расстояния в ряду MeF_2 возрастает с увеличением разности между ионными радиусами Yb^{3+} и замещенного катиона. Непосредственное катионное окружение примесного иона расширяется. Угловые координаты ионов в третьей координационной сфере в CaF₂, SrF₂ и BaF₂ увеличиваются на 0.18, 0.26 и 0.33°.

В тетрагональном центре CaF₂: Yb^{3+} согласно расчетам происходит смещение РЗМ иона навстречу фтору-компенсатору (рис. 2) на 23 pm. Компенсатор при этом смещается к примесному иону на 11 pm и расталкивает четверку лигандов, расположенную между ним и иттербием. Угол между осью C_4 и направлением на ион этой четверки увеличивается. Катионы, окружающие примесный ион, смещаются следующим образом. Четверка ионов типа 220 (рис. 1) расширяется в плоскости,

перпендикулярной оси C_4 , и сдвигается вниз вдоль оси, четырехугольники типа 202 и $20\bar{2}$ сдвигаются соответственно вверх и вниз вдоль оси C_4 и сжимаются в перпендикулярной ей плоскости.

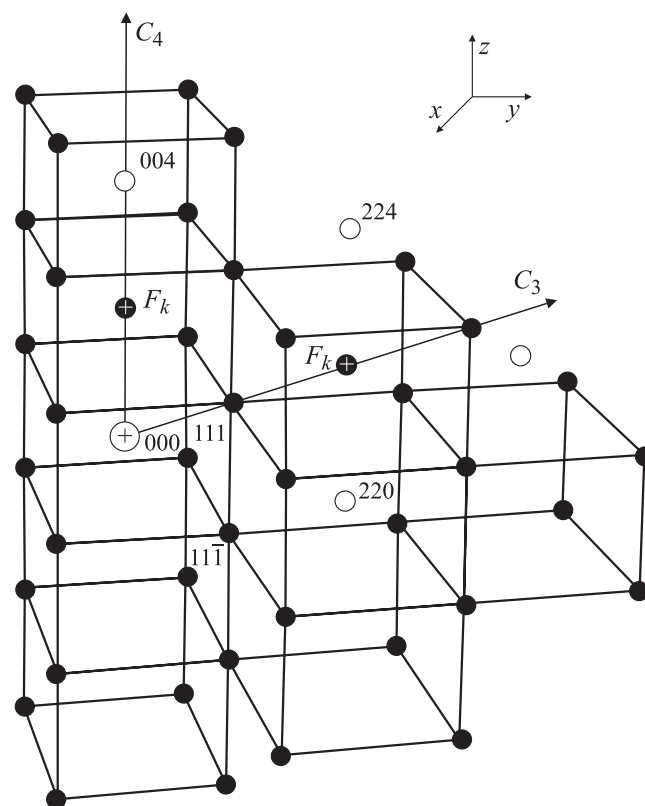


Рис. 1. Положение F^- -компенсатора в структуре флюорита. Темные кружки — анионы, светлые — катионы.

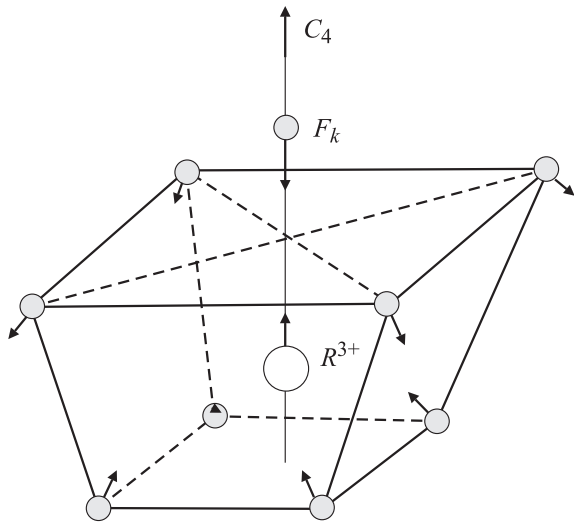


Рис. 2. Смещения анионов в тетрагональном примесном центре.

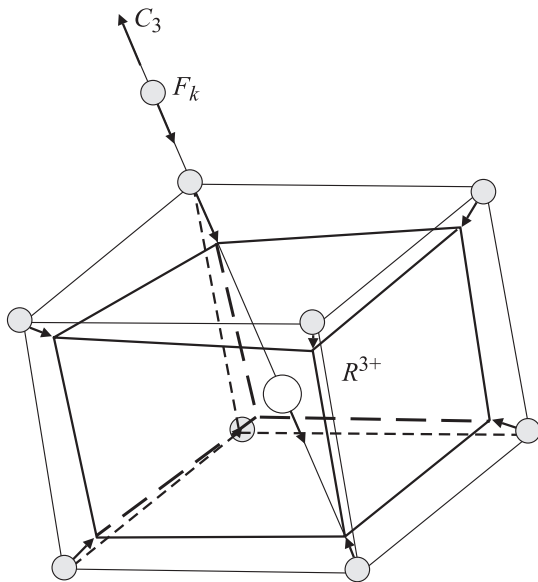


Рис. 3. Смещения анионов в тригональном примесном центре.

В тригональных ПЦ $SrF_2:Yb^{3+}$ и $BaF_2:Yb^{3+}$ расчет предсказывает одинаковый характер смещений (рис. 3). Примесный ион смещается от фтора-компенсатора по оси C_3 на 4.4 pm в SrF_2 и 4.6 pm в BaF_2 . Фтор-компенсатор смещается относительно междоузлия в чистом кристалле к Yb^{3+} на 44 pm в BaF_2 и на 27 pm в SrF_2 . Непосредственное окружение примесного иона сжимается, при этом наибольшие смещения испытывает ион (111) (рис. 1), который смещается к Yb^{3+} на 45 pm в BaF_2 и на 31 pm в SrF_2 . Угол между осью C_3 и направлением на ион увеличивается для тройки лигандов $(11\bar{1})$ и уменьшается для $(\bar{1}\bar{1}1)$. Координаты анионов вблизи Yb^{3+} в тетрагональном и тригональном ПЦ приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3. Координаты анионов вблизи Yb^{3+} в тетрагональном ПЦ $CaF_2:Yb^{3+}$ (начало координат на примесном ионе)

Сфалера, тип ядер, (их количество)	R, pm	θ, deg	φ, deg
1, 111(4)	235.2	63.92	45
1, $11\bar{1}$ (4)	247.9	129.94	45
F_k	238.4	0	0

Таблица 4. Координаты анионов вблизи Yb^{3+} в тригональных ПЦ (начало координат на примесном ионе)

Сфалера, тип ядер, (их количество)	$SrF_2:Yb^{3+}$			$BaF_2:Yb^{3+}$	
	R, pm	θ, deg		R, pm	θ, deg
	Расчет	Расчет	Эксперимент [5]	Расчет	Расчет
1, 111(1)	224.2	0	0	226.7	0
1, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (1)	239.4	180	180	243.3	180
1, $11\bar{1}$ (3)	241.9	70.57	71.0(1)	245.9	70.97
1, $\bar{1}\bar{1}1$ (3)	238.9	109.03	109.6(1)	241.4	109.14
F_k	478.8	0	0	499.9	0

Таким образом, в рамках оболочечной модели с одним набором параметров близкое взаимодействие $Yb^{3+}-F$ и $Tm^{2+}-F$ удалось одновременно описать структуру кубических и низкосимметричных ПЦ.

Список литературы

- [1] С.А. Ramos, С. Fainstein, М. Tovar. Phys. Rev. B. **32**, 1, 64 (1985).
- [2] D. Kiro, W. Low. Phys. Rev. Lett. **20**, 18, 1010 (1968).
- [3] W. Hayes, P.H.S. Smith. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **4**, 841 (1971).
- [4] О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. Сообщ. АН СССР **87**, 2, 329 (1977).
- [5] Б.Г. Берулава, Р.И. Мирианашвили, О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. ФТТ **19**, 6, 1771 (1977).
- [6] J.M. Baker, E.R. Davies, J.P. Hurrell. Proc. Roy. Soc. A **308**, 403 (1968).
- [7] Б.З. Малкин. ФТТ **11**, 5, 1208 (1969).
- [8] М.П. Давыдова, Б.З. Малкин, А.Л. Столов. В сб.: Спектроскопия кристаллов. Наука, Л., (1978). С. 27.
- [9] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, В.А. Чернышев. ФТТ **46**, 9, 1588 (2004).