

# Локальная структура примесных центров $Gd^{3+}$ и $Eu^{2+}$ в кристалле $CdF_2$

© А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, В.А. Чернышев

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 17 февраля 2004 г.)

В оболочечной модели в приближении парных потенциалов рассчитана локальная кристаллическая структура кубических примесных центров  $Eu^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  во фториде кадмия. Проведен расчет локальной сжимаемости катионной и анионной подрешеток кристалла-матрицы вблизи примесного иона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта REC 005 (CRDF).

## 1. Введение

Использование флюоритов в качестве детекторов ионизирующих излучений и сцинтилляционных материалов [1,2] связано с допированием этих кристаллов редкоземельными (РЗМ) ионами. При допировании РЗМ-ион замещает катион  $Me^{2+}$  в кристаллической решетке; в случае неизовалентного замещения компенсация заряда может быть осуществлена локально или нелокально, при этом образуются примесные центры различной симметрии. Энергетический спектр примесного центра определяется взаимодействием  $4f$ - и  $5s$ ,  $5p$ -электронов РЗМ-иона с близлежащими ионами решетки; чувствительность переходов между подуровнями  $4f^n$ -конфигурации к локальному окружению РЗМ-иона позволяет использовать РЗМ-ионы в качестве зонда при изучении искажений кристалла-матрицы [3]. Поэтому исследование локальной структуры примесных центров представляет значительный интерес.

Экспериментальные исследования примесных центров  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  во фториде кадмия  $CdF_2$  методами ДЭЯР и ЭПР [4,5] показали, что центры имеют кубическую симметрию (рис. 1), и позволили определить положение второй-четвертой анионных координационных сфер вблизи примесного иона. Однако эти методы не позволяют определить с достаточной точностью положение лигандов  $F^-$ , непосредственно окружающих примесный ион, а также положения ионов, обладающих нулевым ядерным спином (катионы  $Cd^{2+}$ ). Данные об исследовании локальной структуры этих примесных центров какими-либо другими методами в литературе отсутствуют. Поэтому представляется актуальным определение локальной кристаллической структуры примесных центров  $Eu^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  во фториде кадмия в рамках оболочечной модели.

## 2. 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

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

где  $k_i \delta_i^2$  — энергия взаимодействия остов-оболочка  $i$ -го иона,  $\delta_i$  — смещение оболочки относительно остова,  $V_{ik}$  — энергия взаимодействия между  $i$ -м и  $k$ -м ионами, которая может быть выражена следующим образом:

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

где функция

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

описывает близкодействующую экранировку электростатического взаимодействия остовов ионов, а функция

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

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 использованы следующие значения для зарядов остовов:  $X_F = +5$ ,  $X_{Cd} = +8$ ,  $X_{Eu} = +10$ ,  $X_{Gd} = +11$ . Заряды оболочек определялись из условия  $Z_i = X_i + Y_i$ , где  $Z_i$  — заряд иона в данном соединении. Расчет энергии кулоновского взаимодействия ионов (первые четыре слагаемых в выражении (2)) выполнялся методом Эвальда. Близкодействующее взаимодействие ионов металла между собой не учитывалось вследствие значительной удаленности их друг от друга. Параметры взаимодействия  $F^- - F^-$  были получены эмпирически с использованием метода Хартри-Фока и конфигурационного взаимодействия [6]. При расчете близкодействующего взаимодействия  $Me^{2+} - F^-$  вклад Ван-дер-Ваальса не учитывался,

параметры электростатической экранировки  $Cd^{2+}-F^-$  рассчитывались численным интегрированием взаимодействия электронных плотностей свободных ионов, при этом зарядовое распределение задавалось волновыми функциями [7,8]. Параметры близкодействующего отталкивания  $Cd^{2+}-F^-$ , а также параметр  $k_i$  взаимодействия остов-оболочка для  $Cd^{2+}$  были найдены из условия наилучшего совпадения ряда рассчитанных и экспериментально определенных характеристик кристалла  $CdF_2$ : постоянной решетки [9], диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  [10], упругих постоянных  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  [9], частот фундаментальных колебаний  $\omega_{TO}$  [10] и  $\omega_R$  [11]. Таким образом, для определения трех эмпирических параметров было использовано восемь экспериментальных величин.

Внесение примесного иона вызывает поляризацию кристаллической решетки вблизи примеси. В оболочечной модели поляризация учитывается смещением оболочек относительно остовов. В кубическом примесном центре смещения оболочек ионов кристалла-матрицы симметрично разрешены, а смещение оболочки примесного иона запрещено. При расчете близкодействующего взаимодействия  $Cd^{3+}-F^-$  и  $Eu^{2+}-F^-$  электростатическое экранирование не учитывалось, параметры  $C$  и  $D$  близкодействующего отталкивания были получены из условия оптимального совпадения рассчитанных и определенных из ДЭЯР-экспериментов [12,13] радиальных смещений второй-пятой анионных орбит в кубических центрах этих РЗМ-ионов в  $MeF_2$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ).

Величины использованных параметров парных взаимодействий представлены в табл. 1. Точность приведенных параметров позволяет рассчитать в рамках используемой модели межионные расстояния до 0.01 а.е.

Для расчета локальной кристаллической структуры примесного центра использовался метод внедренного

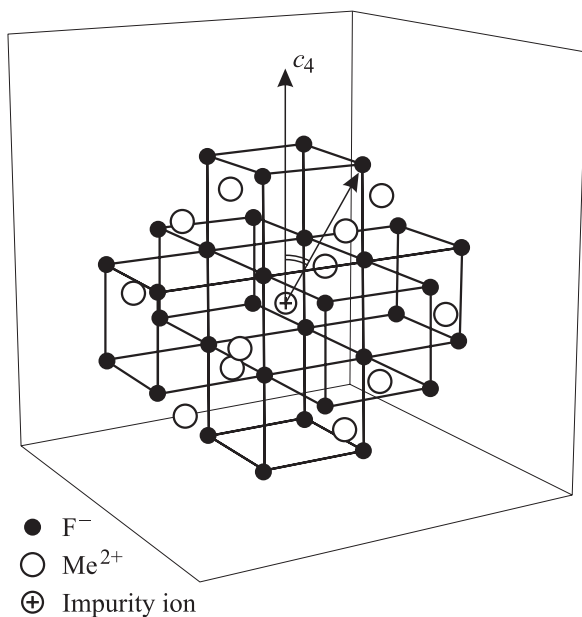


Рис. 1. Кубический примесный центр  $Gd^{3+}$  ( $Eu^{2+}$ ) в кристалле  $CdF_2$ .

Таблица 1. Параметры парных взаимодействий ионов (в а.е.)

Ионы	$A_{ij}$	$B_{ij}$	$C_{ij}$	$D_{ij}$	$\lambda_{ij}$
$F^- - F^-$	36.456	1.3778	157.083	1.8927	69.5469
$Cd^{2+} - F^-$	68.207	1.5453	268.940	2.0342	0.0
$Gd^{3+} - F^-$	0.0	0.0	267.283	2.058	0.0
$Eu^{2+} - F^-$	0.0	0.0	268.291	1.921	0.0

Примечание.  $K_{Cd} = 8.2402$ ,  $K_F = 4.1797$ .

кластера, в рамках которого кристалл подразделяется 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 выбирается таким, чтобы его дальнейшее увеличение не приводило к существенным изменениям положений ионов в ближайшем окружении примесного иона. В наших расчетах дефектная область включала десять координационных сфер вокруг примесного иона. Энергия кристаллической решетки допированного кристалла рассчитывалась теми же методами и в тех же приближениях, что и для чистого (см. (1)–(4)). Постоянная решетки  $CdF_2$ , необходимая для расчетов примесного центра, предварительно была получена в рамках этой же модели ( $a_{calc} = 554.7$  pm,  $a_{exp} = 535.6$  pm [9])

### 3. Локальные искажения кристаллической решетки вокруг примесных ионов

Результаты расчета локальной структуры  $CdF_2 : Cd^{3+}$  и  $CdF_2 : Eu^{2+}$  приведены в табл. 2, 3. Здесь мы используем понятие орбиты [14] — группы ионов, преобразующихся друг в друга при всех операциях симметрии точечной группы примесного кристалла. В кубических примесных центрах каждая координационная сфера представляет собой одну орбиту, за исключением седьмой координационной сферы, включающей две орбиты. Радиальные смещения (табл. 2) выражены в долях постоянной решетки (экспериментально найденной или рассчитанной). Результаты расчетов радиальных смещений согласуются с экспериментальными данными. Необходимо отметить, что рассчитанная величина смещения второй анионной сферы в пределах погрешности совпадает с данными эксперимента как для  $CdF_2 : Gd^{3+}$ , так и для  $CdF_2 : Eu^{2+}$ . Совпадение смещений для этой координационной сферы является наиболее важным, поскольку ее смещение определяется из эксперимента с наибольшей точностью. Погрешность экспериментального определения смещений более далеких анионных сфер возрастает в несколько раз, а в  $CdF_2 : Eu^{2+}$  превышает сами смещения (табл. 2), поэтому к соответствующим экспериментальным данным следует относиться с осторожностью.

**Таблица 2.** Радиальные смещения ионов вблизи примесных центров  $\text{Cd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в кристалле  $\text{CdF}_2$ , выраженные в долях постоянной решетки (рассчитанной или найденной экспериментально). Положительный знак соответствует смещению к примесному иону (сжатие решетки)

Орбита (тип ионов)		$\text{CdF}_2 : \text{Gd}^{3+}$	$\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$
1	Расчет	0.0062	-0.040
	Эксперимент	—	—
2	Расчет	-0.0097	-0.013
	Эксперимент	—	—
3	Расчет	0.0034	-0.0061
	Эксперимент	0.0032(7)	-0.0067(20)
4	Расчет	-0.00096	-0.0040
	Эксперимент	—	—
5	Расчет	-0.0011	-0.0038
	Эксперимент	0.0028(20)	-0.0017(50)
6	Расчет	-0.0026	-0.0015
	Эксперимент	—	—
7	Расчет	0.0012	0.00049
	Эксперимент	0.00085(39)	-0.0020(102)
8	Расчет	0.0018	-0.0035
	Эксперимент	—	—
9	Расчет	-0.0032	-0.0022
	Эксперимент	—	—

Примечание. Числа в скобках показывают величину ошибки в единицах последнего знака. Экспериментальные данные для  $\text{CdF}_2 : \text{Gd}^{3+}$  взяты из работы [5], для  $\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  — из [4].

**Таблица 3.** Изменения угловых координат ионов (в градусах) вблизи примесных центров  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в кристалле  $\text{CdF}_2$  (положительный знак соответствует увеличению угла)

Чистый кристалл	Номер орбиты			
	3	5	6	8
	25.24	76.74	35.26	15.79
$\text{CdF}_2 : \text{Gd}^{3+}$ (расчет)	0.20	0.01	-0.02	0.00
$\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ (расчет)	-0.22	-0.02	-0.06	0.00

Расчет показывает, что в  $\text{CdF}_2 : \text{Gd}^{3+}$  расстояние  $\text{Gd}^{3+}$ -лиганд  $\text{F}^-$  меньше соответствующего расстояния  $\text{Me}^{2+}-\text{F}^-$  в чистой решетке на 3.4 pm, а расстояние  $\text{Eu}^{2+}$ -лиганд  $\text{F}^-$  в  $\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  превышает таковое в чистой решетке на 20.6 pm. Наши результаты для  $\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  согласуются с эмпирическими расчетами, проведенными в [15], согласно которым расстояние  $\text{Eu}^{2+}$ -лиганд  $\text{F}^-$  на 12.6 pm больше соответствующего расстояния в чистой решетке. Согласно нашим расчетам, внедрение иона  $\text{Eu}^{2+}$  вызывает сильное расширение решетки, однако искажения быстро затухают и уже в четвертой координационной сфере уменьшаются на порядок. Такой характер искажений согласуется с тем, что в данном случае происходит изовалентное замещение иона решетки ионом большего радиуса ( $R_{\text{Cd}} = 1.10 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Eu}} = 1.25 \text{ \AA}$  [16]). Искажения вблизи иона  $\text{Gd}^{3+}$  носят осциллирующий характер и затухают более медленно,

чем вблизи  $\text{Eu}^{2+}$ , что объясняется избыточным зарядом примесного иона, оказывающим разное влияние на катионные и анионные сферы. Результаты расчета угловых координат вблизи примесных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CdF}_2$  приведены в табл. 3. Угловые смещения резко убывают: в пятой-шестой координационных сферах они на порядок меньше, чем в третьей, а в седьмой координационной сфере фактически отсутствуют. Вблизи примесного центра  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CdF}_2$  происходит уменьшение угловых координат, вблизи  $\text{Gd}^{3+}$  угловые координаты увеличиваются, за исключением шестой координационной сферы, созданной катионами.

#### 4. Локальная сжимаемость кристаллической решетки вокруг примесных ионов

Исследование локальных упругих свойств кристаллической решетки вблизи примесного иона представляет значительный интерес, поскольку информация о локальной сжимаемости кристалла может быть использована при интерпретации результатов пьезоспектроскопических экспериментов, а также позволит определить расстояние примесный ион-лиганд  $\text{F}^-$  из экспериментально полученной зависимости  $db_4/dP$  параметра кристаллического поля  $b_4$  от приложенного гидростатического давления [15].

Коэффициент локальной сжимаемости кристалла в данном случае (для кубической симметрии) можно определить следующим образом. Все ионы данной орбиты лежат на одной сферической поверхности. При сжатии кристалла объем сферы уменьшается. Таким образом, можно говорить об уменьшении объема данной сферы под влиянием давления и ввести коэффициент локальной сжимаемости для данной орбиты

$$k_i = -\frac{1}{V_i(0)} \frac{V_i(P) - V_i(0)}{P}, \quad (5)$$

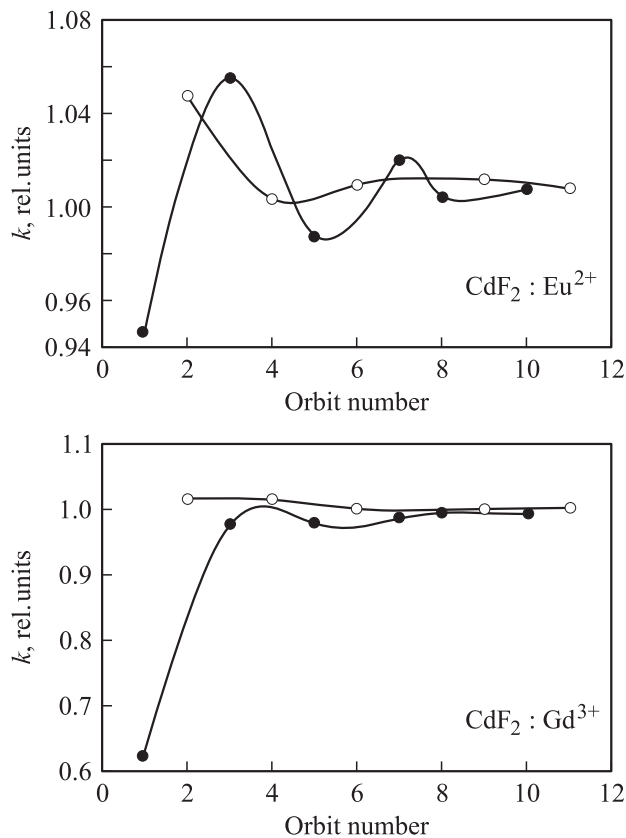
где  $V_i$  — объем сферы,  $P$  — давление. Поскольку  $V_i \sim r_i^3$  ( $r_i$  — расстояние до ионов орбиты),

$$k_i = -\frac{1}{r_i^3(0)} \frac{r_i^3(P) - r_i^3(0)}{P}. \quad (6)$$

Проведя расчет искажений кристаллической решетки вблизи примесного иона под воздействием гидростатического давления, можно найти  $k_i$  для каждой орбиты. Влияние давления на примесный кристалл учитывалось посредством использования в расчетах постоянной решетки чистого кристалла, рассчитанной с учетом гидростатического давления. Постоянная решетки при гидростатическом давлении находилась из условия минимума термодинамического потенциала Гиббса при нулевой температуре

$$G = E + PV, \quad (7)$$

где  $E$  — статическая энергия кристалла (1),  $P$  — гидростатическое давление,  $V$  — объем кристалла.



**Рис. 2.** Коэффициенты объемной сжимаемости орбит вблизи примесных ионов  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  в кристалле  $CdF_2$ . Темные кружки — орбиты анионов, светлые — катионов. Коэффициенты выражены в долях коэффициента объемной сжимаемости чистого  $CdF_2$ .

Локальные искажения кристаллической структуры примесных центров  $Eu^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  рассчитывались с учетом внешнего гидростатического давления, равного 1, 2, 3 ГПа. Определялись коэффициенты  $k_i$  для каждой орбиты. Величины коэффициентов, найденных при разных давлениях, различаются мало. Средние значения этих коэффициентов приведены на рис. 2 в долях коэффициента объемной сжимаемости чистого  $CdF_2$ . Согласно нашим расчетам, вблизи  $Gd^{3+}$  сильно уменьшается коэффициент локальной сжимаемости анионной подрешетки (более чем на 30%), при этом сжимаемость катионной подрешетки остается приблизительно такой же, как в чистом кристалле (увеличивается не более чем на 2%). Полученные результаты свидетельствуют о большей подвижности анионной подрешетки, присущей флюоритам. Вблизи примесного центра  $Eu^{2+}$  локальная сжимаемость анионной подрешетки также уменьшается, а катионной увеличивается, однако эти изменения по абсолютной величине близки и не превышают 5–6%, т. е. внедрение примесного иона  $Eu^{2+}$  в  $CdF_2$  мало изменяет локальную сжимаемость решетку.

Согласно проведенным расчетам, вблизи примесного иона  $Eu^{2+}$  происходит расширение его непосредственного окружения (8 ионов F), а вблизи  $Gd^{3+}$  — сжа-

тие (табл. 2). Для исследования влияния избыточного заряда на искажения решетки нами был проведен расчет искажений вблизи примесного иона гадолиния при тех же потенциалах близкодействия, но с зарядом иона +2, а не +3. Расчет показал, что близкодействие гадолиния, так же как и близкодействие  $Eu^{2+}$ , приводит к расширению решетки. Это согласуется с тем, что  $Eu^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  имеют одинаковую электронную конфигурацию. Появление избыточного положительного заряда приводит к появлению дополнительного кулоновского взаимодействия, которое оказывает разное влияние на катионные и анионные орбиты. Расчет показал, что в результате происходит сжатие непосредственного окружения примесного иона  $Gd^{3+}$ .

Мы провели серию расчетов энергии кристаллической решетки, сжимая и расширяя непосредственное окружение катиона  $Cd^{2+}$ , который в примесном кристалле замещается РЗМ-ионом. Расчеты показали, что сжатие приводит к большему увеличению энергии кристаллической решетки, чем аналогичное расширение окружения. Это согласуется с тем, что локальная сжимаемость анионной подрешетки вблизи иона гадолиния, появление которого приводит к сжатию его непосредственного окружения, уменьшается значительно сильнее, чем вблизи примесного иона  $Eu^{2+}$ , где происходит расширение решетки (рис. 2).

## 5. Заключение

Можно отметить, что используемая нами оболочечная модель позволяет достаточно хорошо описать локальную структуру примесных центров  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  в кристалле  $CdF_2$ . Проведенный расчет локальной сжимаемости кристаллической решетки фторида кадмия вблизи данных примесных ионов предсказывает малое изменение сжимаемости катионной и анионной подрешеток в случае изовалентного замещения катиона решетки ионом  $Eu^{2+}$  и сильное уменьшение сжимаемости анионной подрешетки вблизи примесного иона  $Gd^{3+}$  с избыточным положительным зарядом. Полученные результаты могут служить основой для дальнейшего исследования локальной динамики примесных центров  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  во фториде кадмия, а также использоваться при исследовании экситонов, локализованных около примеси.

## 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] А.А. Козлов, Б.М. Шапиро, Л.В. Викторов, В.Л. Петров, С.И. Горкунова. Сцинтилляционные материалы и их применение. Сб. тез. докл. Изд-во УГТУ, Екатеринбург (1996). С. 23.
- [3] C.S. Yoo, H.B. Radousky, N.C. Holmes, N.M. Edelstein. Phys. Rev. B **44**, 2, 830 (1991).

- [4] R.H. Borcherts, T. Cole, T. Horn. *J. Chem. Phys.* **49**, *11*, 4880 (1968).
- [5] R. Valentin. *Phys. Lett. A* **30**, *6*, 344 (1969).
- [6] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. *Спектроскопия кристаллов*. Наука, Л. (1989). С. 274.
- [7] E. Clementi, C. Roetti. *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **14**, *3-4*, 177-478.
- [8] A.D. McLean, R.S. McLean. 1981 *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **26**, *3-4*, 197-381.
- [9] D.O. Pederson, J.A. Brewer. *Phys. Rev. B* **16**, *10*, 4546 (1977).
- [10] D.R. Bosomworth. *Phys. Rev.* **157**, *3*, 709 (1967).
- [11] P. Denham, G.R. Field, P.L.R. Morse. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **317**, *55* (1970).
- [12] J.M. Baker, L.J.C. Black. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, *21*, 7537 (1990).
- [13] V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Nikiforov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shahkin, A.Yu. Zaharov. *Appl. Magn. Res.* **14**, *1*, 37 (1998).
- [14] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*. Наука, М. (1984). С. 248.
- [15] J.M. Baker. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4039 (1979).
- [16] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).