

Структура смешанных фторидов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ и люминесценция иона Eu^{2+} в этих кристаллах

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

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 22 мая 2002 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2002 г.)

В рамках метода виртуального кристалла в оболочечной модели в приближении парных потенциалов рассчитана структура смешанных флюоритов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$, а также примесного центра Eu^{2+} в этих кристаллах. Получена феноменологическая зависимость положения нижнего уровня конфигурации $4f^65d$ иона Eu^{2+} от расстояния Eu^{2+} –лиганд. Для желтой люминесценции в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ рассчитана зависимость величины стокова сдвига и фактора Хуанга–Рис от x . Рассчитана величина x в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$, при которой нижний уровень $4f^65d$ иона Eu^{2+} окажется в зоне проводимости.

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

Щелочноземельные фториды CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , а также смешанные кристаллы на их основе привлекают внимание исследователей уже более четырех десятилетий [1–5]. Оптические спектры редкоземельных (РЗМ) ионов в MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) исследованы Каплянским и Феофиловым [4,5]. В последнее время исследуются спектры ионов РЗМ в смешанных кристаллах $\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_x\text{Fe}$ ($\text{Me}, \text{Me}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [2,3]. Спектры иона Eu^{2+} в $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ качественно различаются. В $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ наблюдается голубая люминесценция, в спектре которой присутствует бесфонная линия (БФЛ), связанная с переходом между нижним уровнем конфигурации $4f^65d$ и основным состоянием $^8S(4f^7)$ иона Eu^{2+} [2,5]. В $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ при $x > 0.2$ появляется желтая люминесценция [3], соответствующая переходу между экситонным состоянием Eu^{2+} , в котором электрон делокализован на ближайших ионах металла, и основным состоянием $^8S(4f^7)$. При замене катионов Sr^{2+} на Ba^{2+} в кристалле-матрице происходит уменьшение кристаллического поля (КП) и $t_{2g} - e_g$ расщепления $5d$ уровня иона Eu^{2+} , вследствие чего нижний уровень $4f^75d$ оказывается выше уровня примесного экситона (рис. 1). При $0.2 < x < 0.5$ наблюдаются оба вида люминесценции [3], что можно объяснить различным катионным окружением ионов Eu^{2+} . При $x > 0.5$ наблюдается только желтая люминесценция [3].

Первая часть данной работы связана с излучением влияния кристалла-матрицы на положение нижнего уровня $4f^65d$ иона Eu^{2+} в $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$. Во второй части работы рассчитывается зависимость фактора Хуанга–Рис и стокова сдвига желтой люминесценции от величины x в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$.

1. Модель расчета энергии кристалла

Согласно экспериментальным данным [1], двухкомпонентные системы $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$ образуют твердые растворы при любом соотношении компонен-

тов. Постоянная решетки этих систем экспериментально определена с точностью 0.001–0.002 Å и удовлетворяет закону аддитивности [1]. Как следует из рентгеноструктурного анализа, системы $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$ являются твердыми растворами кубической симметрии с неупорядоченной решеткой [1]. В данном случае происходит изовалентное замещение катионов с подобной электронной структурой, катионы разделены анионной подрешеткой. Наличие узких бесфонных линий в спектрах люминесценции Eu^{2+} в смешанных кристаллах [2] говорит о равновероятном распределении катионов разного вида в решетке. Эти факты позволяют применить к описанию таких систем метод виртуального кристалла, который был реализован нами в рамках оболочечной модели, в приближении парных потенциалов. Модельное выражение для энергии кристалла и применение модели к чистым флюоритам рассматривалось в предыдущих работах [6–8]. Смешанные кристаллы $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ отличаются от чистых флюоритов только близкодействующим взаимодействием $\text{Me}^{2+}\text{--F}^-$ (близкодействующее взаимодействие $\text{Me}^{2+}\text{--Me}^{2+}$ в наших расчетах не учитывается из-за достаточно большого расстояния катион–катион). Параметры потенциалов близкодействующего взаимодействия для смешанного кристалла получены следующим образом. Для каждого вида близкодействующего взаимодействия рассчитывается сумма соответствующих близкодействующих взаимодействий $\text{Me}_1^{2+}\text{--F}^-$ и $\text{Me}_2^{2+}\text{--F}^-$ (где Me_1 и Me_2 — разные катионы) на заданном расстоянии R , причем каждое слагаемое входит в сумму пропорционально концентрации соответствующего катиона в кристалле

$$V_{\text{sum}}(R) = (1-x)V_{\text{Me}_1}(R) + xV_{\text{Me}_2}(R), \quad (1)$$

где $V_{\text{Me}_1}(R)$ — близкодействующее взаимодействие на расстоянии R , рассчитанное с параметрами взаимодействия для катиона, концентрация которого $1-x$, $V_{\text{Me}_2}(R)$ — близкодействующее взаимодействие на расстоянии R , рассчитанное с параметрами взаимодействия для катиона, концентрация которого x . Изменяя R в пределах характерного расстояния катион–анион (в данном

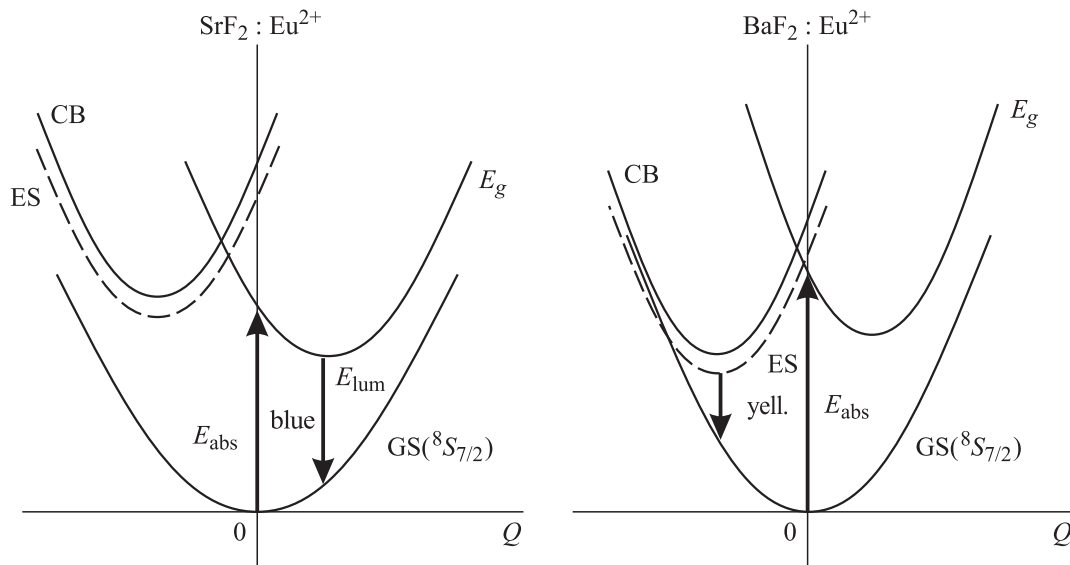


Рис. 1. Схема конфигурационных кривых, описывающих механизм голубой и желтой люминесценции в $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ [14].

случае расстояние варьировалось от 3 до 16 а.у.), получаем набор точек $V_{\text{sum}}(R)$. Полученный набор точек аппроксимируется зависимостью, соответствующей данному виду близкодействующего взаимодействия. Таким образом находятся параметры всех вкладов близкодействующего взаимодействия. Методы расчета структуры примесного центра рассмотрены в работе [8].

2. Расчет структуры смешанных кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$

В рамках приближения виртуального кристалла получены зависимости постоянных решетки $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ от x . Экспериментальная зависимость постоянной решетки $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ от x аппроксимируется прямой $a = kx + b$, где $k = 0.41 \text{ \AA}$, $b = 5.80 \text{ \AA}$, $x \in [0, 1]$ [1]. Расчет дает $k = 0.44 \text{ \AA}$, $b = 5.81 \text{ \AA}$. Расчетная зависимость согласуется с правилом Вегарда. Аналогичная зависимость получена нами для $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$.

3. Примесный ион Eu^{2+} в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$

Спектры поглощения и люминесценции Eu^{2+} в MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) исследованы Каплянским и Феофиловым [5], Каплянским и Пржевуским [9], спектры Eu^{2+} в $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ исследовались Dujardin и др. [10] и Kawano и др. [2,3]. Спектры поглощения и люминесценции Eu^{2+} связаны с межконфигурационными переходами между основным состоянием $^8S(4f^7)$ и нижними возбужденными уровнями $^84f^65d$ [5,9]. В спектрах поглощения наблюдаются две широкие полосы. Ион Eu^{2+} находится в центре куба из восьми ионов F^- . В кубическом КП расщепление основного состояния $^8S(4f^7)$

мало и не превышает 0.2 cm^{-1} [11]. В возбужденной $4f^65d$ конфигурации $5d$ электрон относительно слабо связан с $4f^6$ остатком [9], поэтому нижние состояния конфигурации $4f^65d$ могут быть построены из нижнего состояния $4f^6$ остатка (уровень 7F_0 мультиплетта 7F) и подуровней конфигурации $5d$. В кубическом КП $5d$ уровень расщепляется на подуровни t_{2g} и e_g . Величина $10Dq$ достигает $12-16 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [5], что значительно превышает спин-орбитальное взаимодействие в состоянии t_{2g} — около 1000 cm^{-1} [12], определяющее структуру коротковолнового пика поглощения. Мультиплетное расщепление $4f^6$ остатка (7F -терма) составляет около 5000 cm^{-1} [12] и определяет ширину длинноволнового пика поглощения.

Энергетический спектр примесного иона существенно образом определяется расстоянием примесный ион-лиганд. Мы рассчитали в нашей модели расстояние $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$ в данных кристаллах и построили феноменологическую зависимость положения уровней e_g и t_{2g} Eu^{2+} от этого расстояния. Положение БФЛ в $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$, соответствующее межконфигурационному переходу с e_g -уровня в основное состояние $^8S(4f^7)$, описывается зависимостью

$$v(r) = C + A/r^n - B/r^k, \quad (2)$$

где $n = 12$, $k = 5$. Первое слагаемое определяет положение вырожденного $5d$ уровня в свободном ионе Eu^{2+} , второе — сдвиг этого уровня при помещении иона в кристалл, третье связано с влиянием КП на величину расщепления $t_{2g}-e_g$. Параметры A, B, C получены из подгонки данной формулы по положениям БФЛ в CaF_2 и SrF_2 [2] и величине $10Dq$ в CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 [3,5] (расстояние $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$ бралось из наших расчетов). Полученные величины параметров: $A = 439.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{12}$,

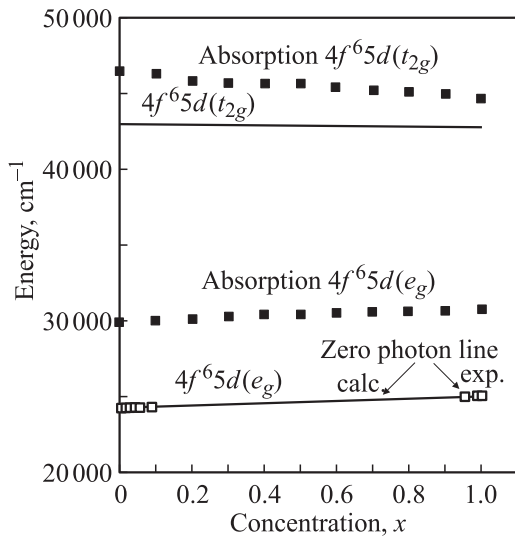


Рис. 2. Зависимость положения БФЛ и уровня t_{2g} от концентрации x в кристалле $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$. Квадратами показаны экспериментальные результаты [2].

$B = 280 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Å}^5$, $C = 36940 \text{ cm}^{-1}$. Рассчитав расстояние $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$ в $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ при различных x , можно получить зависимость положения БФЛ от x (рис. 2). Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, зависимость (2) позволяет достаточно хорошо описать положение нижнего уровня $4f^6 5d$ в кубическом КП флюоритов. С помощью (2) можно также оценить положение t_{2g} уровня, если учесть, что совокупность первых двух слагаемых в этом выражении определяет положение вырожденного $5d$ -уровня в кристалле, а третье слагаемое описывает положение e_g -уровня относительно него. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Различие результатов расчета положения t_{2g} -уровня с положением коротковолнового пика поглощения может быть связано со стоковым сдвигом в поглощении.

В спектрах люминесценции Eu^{2+} в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ при $x > 0.2$ появляется желтая люминесценция [3], в спектрах которой отсутствуют БФЛ. При $0.2 < x < 0.5$ в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ присутствуют оба типа люминесценции: голубая в интервале 430–450 nm и желтая в интервале 500–580 nm. При $x > 0.5$ наблюдается только желтая люминесценция. Желтой люминесценции соответствует широкий пик, который при увеличении концентрации Ba^{2+} линейно смещается в длинноволновую сторону и в $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ находится около 580 nm [3]. Желтая люминесценция связана с межконфигурационными переходами между состояниями примесного экситона (который образуется при переходе электрона к ближайшим двенадцати катионам) и основным состоянием $^8S(4f^7)$ [3,10]. Схема соответствующих конфигурационных кривых приведена на рис. 1. При увеличении концентрации Ba^{2+} в кристалле $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ нижний уровень $4f^6 5d$ движется вверх, и его положение можно рассчитать по формуле (2). В SrF_2 и BaF_2 поток

валентной зоны образован $2p$ -состояниями фтора, дно зоны проводимости — s -состояниями катиона, ширина запрещенной зоны в этих кристаллах измерена экспериментально [13]. При замене Sr^{2+} на Ba^{2+} в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ дно зоны проводимости движется вниз. Расстояние от нижнего уровня $4f^6 5d \text{ Eu}^{2+}$ до дна зоны проводимости в $\text{SrF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ взято из работы [14]. Если предположить, что положение $2p$ -состояний фтора не изменяется при замене катионов Sr^{2+} на Ba^{2+} в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$, можно рассчитать изменение положения дна зоны проводимости как функцию от x , поскольку ширина запрещенной зоны в ряду $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$ уменьшается практически линейно с увеличением постоянной решетки [13], а зависимость постоянной решетки $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ от x получена нами из расчетов. Таким образом можно рассчитать, как уменьшается расстояние между дном зоны проводимости и e_g -уровнем Eu^{2+} при увеличении концентрации Ba^{2+} в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$. Согласно расчетам, при $x = 0.2$ в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ нижний уровень $4f^6 5d$ окажется в зоне проводимости. При этой концентрации, как следует из работы [3], в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ начинается желтая люминесценция.

В рамках нашей модели также можно получить конфигурационные кривые относительно полносимметричной координаты, рассчитав зависимость энергии кристалла E от расстояния $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$, сжимая или увеличивая относительно равновесного размера куб из восьми ионов F^- , окружающих Eu^{2+} . Симметризованная координата Q в данном случае равна с неким коэффициентом изменению расстояния $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$. Полученные зависимости $E(Q)$ для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ близки к параболическим $1/2k \cdot Q^2$. Проводя расчеты для различных x , мы получаем зависимость коэффициента k конфигурационной кривой от концентрации x . Далее моделируем экситонное состояние, увеличив заряд Eu^{2+} на единицу и уменьшив заряд каждого из двенадцати близлежащих ионов Me^{2+} на $1/12$. Затем аналогичным образом рассчитываем зависимость коэффициента k конфигурационной кривой экситонного состояния от x . Полученные зависимости представляют собой прямые: $k_{\text{ES}} = 33.95 - 5.26x$, $k_{\text{GS}} = 21.18 - 4.61x$, где $x \in [0, 1]$, все коэффициенты выражены в $\text{eV} \cdot \text{Å}^{-2}$. Из этих расчетов следует, что конфигурационная кривая экситонного состояния в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ имеет больший коэффициент k , чем конфигурационная кривая основного состояния. При увеличении концентрации Ba^{2+} коэффициенты k_{ES} и k_{GS} уменьшаются; это согласуется с тем, что упругие модули BaF_2 меньше, чем SrF_2 . При образовании экситонного состояния куб из восьми ионов F^- испытывает сжатие, величина которого меняется от 0.14 в $\text{SrF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ до 0.2 Å в $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$. В кристалле $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ величина сжатия ΔR линейно зависит от x : $\Delta R = 0.143 + 0.036x$ (коэффициенты в Å). Зная коэффициент конфигурационной кривой основного состояния k_{GS} и изменение расстояния (ΔR) $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$ при переходе из экситонного состояния в основное, получаем величину стокового сдвига (СС) желтой люминесценции, а проведя расчет при ряде концентраций x ,

находим зависимость CC от x . Согласно расчетам, в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ при увеличении x стоксов сдвиг возрастает: $E_S = 1090x + 5011$ (коэффициенты в cm^{-1}). Желтая люминесценция в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ наблюдается при x от 0.2 до 1, причем при увеличении x ее пик смещается в длинноволновую сторону [3]. На данном интервале, согласно расчетам, CC возрастает примерно на 800 cm^{-1} . Далее оценим частоту A_{1g} колебаний куба из восьми ионов F^-

$$\nu_{A_{1g}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{GS}}}{m_{\text{F}}}}, \quad (3)$$

где m_{F} — масса ионов фтора. Частота меняется от 547 в SrF_2 до 484 cm^{-1} в BaF_2 , ее изменение хорошо описывается зависимостью $\nu = 547 - 63x$, где ν измеряется в cm^{-1} . Зная CC и частоту колебаний кластера, получаем величину фактора Хуанга–Рис для желтой люминесценции. Согласно расчетам, при изменении x от 0 до 1 в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ он возрастает от 9 до 12 (по закону $3.38x + 9.133$).

Таким образом, метод виртуального кристалла, реализованный в оболочечной модели в приближении парных потенциалов, позволяет достаточно хорошо описать структуру смешанных флюоритов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ и воспроизвести постоянную решетки. В допированных смешанных кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ в рамках данного метода можно рассчитать расстояние $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$. Положение нижнего уровня возбужденной конфигурации $4f^65d$ иона Eu^{2+} в этих кристаллах описывается феноменологической зависимостью от расстояния $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$.

Для желтой люминесценции Eu^{2+} в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$, связанной с переходами из экситонного состояния в основное, рассчитана зависимость величины стоксова сдвига и фактора Хуанга–Рис от концентрации x . Согласно расчетам, при изменении x от 0 до 1 стоксов сдвиг возрастает на 1000 cm^{-1} , фактор Хуанга–Рис увеличивается с 9 до 12. Это согласуется с экспериментальными данными [3], согласно которым пик желтой люминесценции при увеличении x смещается в длинноволновую сторону. Как следует из наших расчетов, в кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ при $x \geq 0.2$ нижний уровень $4f^65d$ иона Eu^{2+} будет находиться в зоне проводимости.

Список литературы

- [1] Э.Г. Чернавская, Г.В. Ананьева. ФТТ **8**, 1, 216 (1966).
- [2] R. Nakata, H. Satoh, J. Tominaga, K. Kawano, M. Sumita. J. Phys. **C3**, 5903 (1991).
- [3] K. Kawano, K. Katoh, R. Nakata. J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 6, 1803 (1997).
- [4] П.П. Феofilov. Спектроскопия кристаллов. Наука, М. (1966). С. 87.
- [5] А.А. Каплянский, П.П. Феofilov. Оптика и спектроскопия **13**, 2, 235 (1962).
- [6] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1989). С. 274.

- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] А.А. Каплянский, А.К. Пржеvusкий. Оптика и спектроскопия **19**, 4, 235 (1965).
- [10] D. Dujardin, B. Moine, C. Pedrini. J. Lumin. **54**, 259 (1993).
- [11] C. Ryter. Helv. Phys. Acta **30**, 353 (1957).
- [12] З. Метфессель, Д. Маттис. Магнитные полупроводники. Мир, М. (1972). С. 157.
- [13] G.W. Rubloff. Phys. Rev. B **5**, 2, 663 (1972).
- [14] D.S. McClure. In Tenth Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth Transitional-Metal Ions / Ed. by A.I. Ryskin, V.F. Masterov. Proc. SPIE 2706 (1996). P. 315.