

УДК 535.37

СЦИНТИЛЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИГАЛОИДОВ БАРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{2+} : НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

© 2017 г. А. С. Мясникова^{1*}, А. О. Васильковский¹, А. И. Богданов^{1,2},
Р. Ю. Шендрик^{1,3}, Е. В. Канева¹, А. А. Шалаев^{1,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Иркутский национальный исследовательский технический университет”

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Иркутский государственный университет”

*E-mail: sasham@igc.irk.ru

Представлены результаты неэмпирических квантово-химических расчетов неорганических сцинтилляторов $\text{BaBrI} : \text{Eu}^{2+}$ и $\text{BaClI} : \text{Eu}^{2+}$. Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса VASP. Проведена оценка ширины запрещенной зоны кристаллов, оценка расположения $4f$ - и $5d$ -уровней Eu^{2+} относительно валентной зоны и зоны проводимости, соответственно, а также проведена оценка возможности применения нового материала $\text{BaClI} : \text{Eu}^{2+}$ в качестве сцинтиллятора.

DOI: 10.7868/S0367676517090083

ВВЕДЕНИЕ

Ионы Eu^{2+} наряду с ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} в настоящее время являются наиболее популярными активаторами неорганических сцинтилляторов. Люминесценция таких ионов связана с разрешенными $4f^{(n-1)}5d^1 \rightarrow 4f^n5d^0$ -переходами, однако по сравнению с ионами празеодима и церия время свечения ионов Eu^{2+} достаточно велико и оценивается в пределах 400–1500 нс для разных матриц, что ограничивает применение таких активаторов в качестве ультрабыстрых сцинтилляторов (например, в медицинских томографах).

Однако сейчас в мировой литературе вновь нарастает интерес к сцинтилляционным материалам, активированным ионами европия, что связано с получением высокого светового выхода и хорошего энергетического разрешения у таких материалов, как $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ и $\text{BaBrI} : \text{Eu}^{2+}$ [1–3], а время затухания оказывается достаточным для применения активированных ионами европия сред в таких областях, как национальная безопасность, нераспространение ядерного оружия и др.

В данной работе представлены результаты расчетов положения $4f$ - и $5d$ -уровней иона европия в кристаллах $\text{BaBrI} : \text{Eu}^{2+}$ и $\text{BaClI} : \text{Eu}^{2+}$. Данные расчеты были проведены, исходя из предположения, что для эффективного сцинтиллятора $4f$ -уровень примесного иона должен располагаться выше валентной зоны (VBM – *valence band maximum*) кристалла, а $5d$ -уровень – ниже дна зоны проводимости (CBM – *conduction band minimum*), другими словами и $4f$ - и $5d$ -уровни иона европия должны располагаться в запрещенной зоне кристалла (рис. 1).

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛОВ

Информацию о положении атомов в кристалле BaBrI и о его симметрии мы брали из базы ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [4]. Однако для BaClI такие данные отсутствуют, поэтому был проведен рентгеноструктурный анализ выращенного

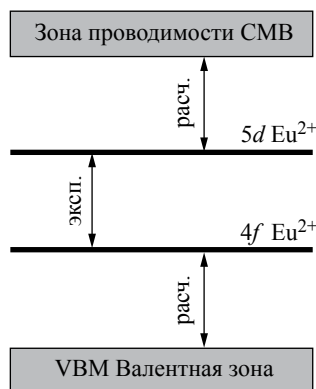


Рис. 1. Схематическое изображение зонной структуры сцинтилляторов, активированных ионами Eu^{2+} .

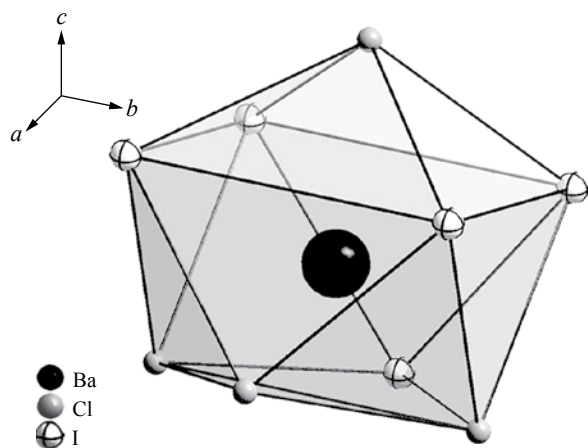


Рис. 2. Расположение атомов Cl и I вокруг атома Ba: координационный полиэдр.

монокристалла BaClI для определения его кристаллографических данных.

Для выращивания кристаллов BaClI использовались соединения BaCl₂ и BaI₂, смешанные в молярном соотношении 1:1. Температура плавления для BaClI составляла 815 °С. Выращивание кристаллов производилось из расплава вертикальным методом Бриджмена в вакуумированных кварцевых ампулах. Градиент температур составил 10–15 °С · см⁻¹. Скорость роста кристаллов составила 1 мм · ч⁻¹. Был выращен ряд кристаллов BaClI, активированных редкоземельными ионами Eu²⁺ в широком концентрационном интервале (от 0.01 до 8%).

Фрагменты кристаллов BaClI с условными обозначениями BCl-1 и BCl-4 были проанализированы на дифрактометре AXSD8 VENTURE Bruker с двумя источниками излучения и детектором Photon 100 под монохроматизированным MoK_α-излучением с использованием приставки Bruker Cobranitrogen Cryostat при 100 К. Три сета по 20 фреймов использовались для определения группы симметрии и параметров элементарной ячейки, тогда как полный сбор данных был выполнен за счет сканирований по углам φ и ω с вращением на 0.3°, экспозицией 2 с на фрейм, при расстоянии кристалл–детектор 40 мм, 50 кВ и 1 мА. Стратегия сбора данных была оптимизирована с помощью программного обеспечения APEX2 [5], а интенсивности рефлексов были экстрагированы и откорректированы с учетом лоренц-поляризации в программе SAINT [6]. Полуэмпирическая коррекция абсорбции была выполнена с применением SADABS [7]. На данном этапе было установлено, что изучаемые образцы кристаллизуются в орторомбической сингонии. Программа XPREP способствовала определению

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты предварительного уточнения структуры образцов BCl-1 и BCl-4

	BCl-1	BCl-4
Сингония, пространственная группа	Орторомбическая, <i>Pnma</i>	
<i>a</i> , Å	8.4829(5)	8.4598(6)
<i>b</i> , Å	4.9517(3)	4.9331(4)
<i>c</i> , Å	9.6139(5)	9.5937(7)
<i>V</i> , Å ³	403.83(4)	400.37(5)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_x</i> , г · см ⁻³	5.23	4.94
Размеры кристалла, мм	0.42×0.39×0.02	0.16×0.12×0.11
<i>T</i> , К	100	
Дифрактометр	AXSD8 VENTURE Bruker	
Тип излучения; длина волны, Å	MoK _α ; 0.71073	
Тип сканирования	ω, φ	
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.1784, 1.000	0.5714, 1.000
θ _{min} –θ _{max} , град	3.203–30.538	3.211–30.506
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>	

пространственной группы (*Pnma*) и расчету статистик интенсивностей. Наконец, уточнение структуры методом наименьших квадратов выполнялось в программе CRYSTALS [8]. Структура предварительно расшифрована методом *charge flipping* [9], а пространственная группа подтверждена анализом реконструкции электронной плотности.

Уточняемыми параметрами являлись шкальные факторы, координаты атомов, заселенность позиций и факторы смещения атомов. В результате предварительной расшифровки структуры в анизотропном приближении значение *R* составило ≈ 4 и 5% для BCl-1 и BCl-4 соответственно. Рассчитанная разностная карта Фурье обнаружила значительную остаточную электронную плотность: для образца BCl-1 наиболее высокие пики (~2 e⁻/Å³) были найдены примерно в 1.2–2.5 Å от позиций Cl и I; для образца BCl-1 – ~2–2.3 e⁻/Å³ в 2–2.4 от позиций Ba и I. Данные пики нуждаются в дальнейшей интерпретации. Характеристики кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1.

В орторомбической структуре (пространственная группа $Pnma$) исследуемого соединения атомы Ва, Сl и I занимают четырехкратные специальные позиции (4c) и располагаются на зеркальной плоскости, перпендикулярной оси b . Положение атома бария координировано 9 анионами со средними межатомными расстояниями Ва–Сl~3.15 и Ва–I~3.59 Å (рис. 2).

Локализация ионов Eu и уточнение структуры с учетом пиков остаточной электронной плотности требует дальнейшего детального рассмотрения и в настоящее время находятся на стадии реализации.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Неэмпирические расчеты кристаллов ВаBrI и ВаСII с примесью Eu^{2+} проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса VASP [10] на вычислительных кластерах “Академик В. А. Фок” [11] и “Академик В. М. Матросов” [12]. Для расчетов была построена суперячейка $2 \times 2 \times 1$ (48 атомов), в которой один из атомов Ва был заменен на атом Eu. Позиции атомов и симметрия кристалла были взяты из базы ICSD [4] для ВаBrI, а для кристалла ВаСII мы использовали данные рентгеноструктурного структурного анализа, полученные для образца ВСI-1. Необходимо отметить, что расчет зонной структуры кристалла ВаBrI: Eu^{2+} был проведен больше с методической целью, так как только для этого кристалла имеются как экспериментальные [13, 14], так и расчетные данные [15], и мы имеем возможность сравнить результаты наших расчетов с опубликованными в литературе.

Спин-поляризованные расчеты были проведены в рамках градиентной аппроксимации с использованием обменно-корреляционного потенциала PBE [16]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по Γ -центрированной сетке из 8 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Оптимизация геометрии проводилась с сохранением формы и объема ячейки. Сходимость считалась достигнутой, если разница

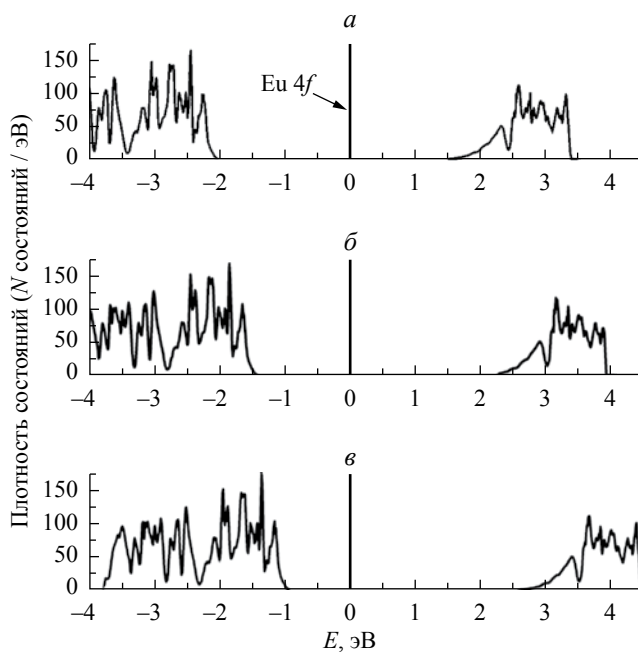


Рис. 3. Полные плотности состояний для кристалла ВаBrI : Eu^{2+} при различных величинах параметра U_{ef} : а – $U_{ef}=1.0$; б – $U_{ef}=2.5$; в – $U_{ef}=3.5$. Приведены состояния только со спином вверх. Уровень Ферми нормирован на 0.

в полных энергиях между двумя итерациями не превышала 10^{-6} эВ.

Основное состояние иона Eu^{2+} с конфигурацией $[Xe]4f^7$ характеризуется наполовину заполненной f -оболочкой. В работах [15, 17] было показано, что более корректное описание $4f$ -электронов требует использования метода введения одноцентровых поправок хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям, поэтому для коррекции положения $4f$ -уровня было применено PBE+ U -приближение Дударева [18], в котором существенным является значение разности $U_{ef} = (U - J)$, а не отдельные параметры U и J . Имеющиеся в литературе данные по активированным ионами Eu^{2+} материалам показывают, что U_{ef} для Eu^{2+} должно быть ≥ 4 [19, 20]. Однако в работе [15] показано, что наиболее корректно $4f$ -уровни иона Eu^{2+} описываются при значениях

Таблица 2. Результаты расчетов запрещенной зоны и положения $4f$ -и $5d$ -уровней иона Eu^{2+} относительно верха валентной зоны (VBM) и дна зоны проводимости (CBM) соответственно. Все энергии приведены в эВ

Кристалл	Запрещенная зона, эВ		Eu, 4f-VBM	4f→5dEu ²⁺	Eu, 5d-CBM
	PBE	G_0W_0			
ВаBrI	3.49	5.34	1.4	3.19	~ 0.75
ВаСII	3.71	5.57	1.5	3.23	~ 0.84

U_{ef} от 2.2 до 2.5. Мы провели серию расчетов кристаллов BaBrI : Eu²⁺ для уточнения параметра U_{ef} для наших кристаллов (рис. 3). Результаты наших расчетов практически полностью совпадают с результатами, полученными в работе [15]. Значение U_{ef} было выбрано 2.5, что дает значение $4f$ -VBM, равное 1.4 эВ (табл. 2). Такое же значение U_{ef} мы использовали для расчетов в кристаллах BaClI : Eu²⁺. Величина $4f \rightarrow 5d$ -перехода для кристалла BaClI : Eu²⁺ оценена из предположения, что эта величина примерно одинакова для ряда кристаллов BaFI – BaClI – BaBrI.

Расчеты ширины запрещенной зоны кристаллов BaBrI и BaClI были выполнены как методом РВЕ, так и с помощью приближения G_0W_0 [21, 22]. Известно, что использование функционала плотности с потенциалом РВЕ для расчетов в полупроводниках и диэлектриках приводит к делокализованным электронным состояниям и соответственно к заниженным величинам энергии запрещенной зоны [23]. Однако использование такого метода, как G_0W_0 , дает величину запрещенной зоны для ионных кристаллов, сопоставимую с экспериментальными данными [15, 17, 23], что подтверждается также и нашими расчетами (табл. 1).

Энергия $4f \rightarrow 5d$ -перехода иона Eu²⁺ экспериментально получена только для кристалла BaBrI. Для кристалла BaClI мы взяли значение 3.17 эВ как среднее между значениями 3.22 и 3.12 эВ, полученными для кристаллов BaFI : Eu²⁺ [24] и BaBrI : Eu²⁺ [3] соответственно, предполагая, что величина энергии этого перехода для ионов европия остается постоянной в ряду кристаллов BaFI – BaClI – BaBrI. Таким образом, зная ширину запрещенной зоны кристалла, положение $4f$ -уровня иона Eu²⁺ относительно валентной зоны, а также энергию $4f \rightarrow 5d$ -перехода, мы можем оценить положение $5d$ -уровня иона европия относительно дна зоны проводимости ($5d$ -СВМ). Результаты такой оценки приведены в табл. 2. В целом, для того чтобы материал люминесцировал и его можно было использовать в качестве сцинтиллятора, необходимо, чтобы $4f$ - и $5d$ -уровни примесного иона находились в запрещенной зоне кристалла, что и было получено для кристаллов BaBrI и BaClI, активированных ионами европия. Отметим, что положение $5d$ -уровня рассчитано без учета релаксации решетки, однако, в работе [25] показано, что релаксация решетки может привести к незначительному сдвигу уровней порядка 0.1 эВ. Таким образом, с помощью квантово-химических неэмпирических расчетов показано, что кристалл BaClI : Eu²⁺ может быть новым сцинтилляционным материалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование зонной структуры кристаллов BaBrI и BaClI, активированных ионами Eu²⁺ с помощью неэмпирических квантово-химических методов расчета. Кроме того, приведены предварительные данные рентгеноструктурного анализа для новых кристаллов BaClI : Eu²⁺. Показано, что $4f$ - и $5d$ -уровни иона европия лежат в запрещенной зоне кристалла. Следовательно, можно ожидать проявление сцинтилляционных свойств для кристаллов BaClI : Eu²⁺.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-02-06514).

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cherepy N., Payne S. A., Hawrami R. et al. // MRS Proc. 2009. V. 1164. P. 1164-L11-04.
2. Cherepy N. J., Payne S. A., Asztalos S. J., Hull G. et al. // IEEE Transact. on Nucl. Sci. 2009. V. 56. Iss. 3. P. 873.
3. Bourett-Courchesne E.D., Bizarri G., Hanrahan S. et al. // Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. Section A. 2010. V. 613. Iss. 1. P. 95.
4. ICSD, http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_web.html, 2012.
5. Bruker. APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2003.
6. Bruker. SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
7. Sheldrick G. M. SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Germany. 2003.
8. Betteridge P. W., Carruthers J. R., Cooper R. I. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2003. V. 36. P. 1487.
9. Palatinus L., Chapuis G. // J. Appl. Crystallogr. 2007. V. 40. P. 786.
10. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
11. Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН (электронный ресурс): сайт. Иркутск: ИДСТУ СО РАН. URL: <http://hpc.icc.ru>
12. Вычислительный кластер им. В. А. Фока (электронный ресурс): сайт. Иркутск: НИ ИргТУ. URL: <http://fock.istu.edu>
13. Bourett-Courchesne E.D., Bizarri G., Hanrahan S. M. et al. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. Section A. 2010. V. 613. P. 95.
14. Bizarri G., Bourett-Courchesne E.D., Yan Z., Derenzo S. // IEEE Transact. Nucl. Sci. 2011. V. 58. No. 6. P. 3403.
15. Chaudhly A., Boutchko R., Chourou S. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 155105.

16. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
17. *Canning A., Chaudhry A., Boutchko R., Gronbech-Jensen N.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 125115.
18. *Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 1505.
19. *Hölsä J., Kirm M., Laamanen T. et al.* // J. Luminescence. 2009. V. 129. P. 1560.
20. *Shi S. Q., Ouyang C. Y., Fang Q. et al.* // Europhys. Lett. 2008. V. 83. P. 69001.
21. *Shishkin M., Kresse G.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 235102.
22. *Fuchs F., Furthmüller J., Bechstedt F., Shishkin M., Kresse G.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 115109-1-8.
23. *Lee J., Seko A., Shitara K., Nakayama K., Tanaka I.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 115104.
24. *Gundiah G., Bourret-Courchesne E., Bizarri G. et al.* // IEEE Transact. Nucl. Sci. 2010. V. 57. Iss. 3. P. 1702.
25. *Dorenbos P.* // J. Luminescence. 2003. V. 104. P. 239.