

*На правах рукописи*



**Мясникова Александра Сергеевна**

*КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФТОРИДА БАРИЯ  
С ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ*

**01.04.07 – физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук**

**Иркутск-2007**

Работа выполнена в отделе физики твердотельных материалов Института геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук  
Раджабов Евгений Александрович

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
Соломатов Владимир Николаевич

доктор физико-математических наук,  
профессор  
Барышников Валентин Иванович

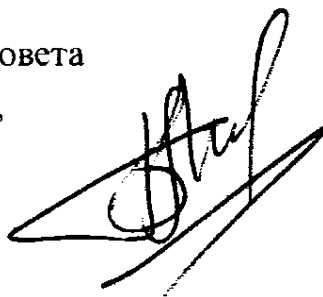
**Ведущая организация:** Кемеровский государственный  
университет

Защита состоится 05 июня 2008 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г.Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан «            »            2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук,  
доцент



Б.В.Мангазеев

## Общая характеристика работы

Объект исследования и актуальность темы. Особое место в ряду щелочно-земельных фторидов занимают кристаллы фтористого бария. Наиболее значимая особенность электронной структуры кристалла  $BaF_2$  связана с наличием энергетической щели между заполненными состояниями аниона и катиона, которая более чем в два раза меньше запрещенной зоны. Именно в этом кристалле были впервые обнаружены и интерпретированы остовно-валентные переходы (кросс-люминесценция), которые позволяют считать кристаллы фторида бария наиболее быстрыми (со временем затухания менее 1 нс) из известных неорганических сцинтилляторов [1]. Собственная люминесценция, обусловленная остовно-валентными переходами, обладает термической устойчивостью всех параметров и относительно высоким световыходом. Эти свойства делают кристаллы фторида бария перспективными объектами для создания нового класса сцинтилляторов. Такие сцинтилляторы особенно важны в устройствах с высокой скоростью счета событий, например в эмиссионных томографах.

Кросс-люминесценция представляет большой интерес и в чисто научном плане как вид оптических переходов в твердых телах. Поэтому за тридцатилетний срок исследования кросс-люминесценции накоплен достаточно большой экспериментальный материал. Так, в последнее десятилетие для изучения собственной люминесценции фторида бария использовались различные виды возбуждения: вакуумное ультрафиолетовое излучение, рентгеновское и электронное облучение. Однако детали весьма интересных, с точки зрения физики твердого тела процессов, происходящих при преобразовании энергии возбуждения в кванты собственной люминесценции, остаются неясными. В частности, до сих пор не выяснено, какую роль в процессе кросс-люминесценции играет релаксация решетки вблизи остовной дырки [2-4], да и сам вопрос о локализации остовной дырки остается открытым [5,6]. Ответы на многие вопросы могут дать теоретические исследования, однако количество теоретических работ, посвященных исследованию кросс-люминесценции во фториде бария, ничтожно мало.

Существенным фактором, лимитирующим использование кристаллов  $BaF_2$  в качестве быстрого сцинтиллятора, является наличие интенсивной медленной компоненты люминесценции (около 620 нс), за которую ответственны автолокализованные анионные экситоны. Подавление нежелательного длительного свечения фторида бария в области 4 эВ при сохранении световыхода

быстрой компоненты достигается введением в матрицу кристалла примеси редкоземельных элементов, особенно эффективно тушение люминесценции происходит при активации кристалла ионами с заполненными электронными оболочками ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) [7-11]. В кристаллах  $\text{BaF}_2 - \text{LaF}_3$  световыход кросс-люминесценции стабилен до концентрации лантана  $\sim 5\%$ , а интенсивность длительного экситонного свечения уменьшается при этом в 10 раз [10]. Поэтому кристаллы фторида бария, активированные такими примесями перспективны для получения быстродействующих люминофоров на основе  $\text{BaF}_2$ .

При исследовании кросс-люминесценции кристаллов фторида бария, активированных ионами  $\text{La}^{3+}$ , было обнаружено высокоэнергетическое свечение с максимумом 7.5 эВ [10,11]. Была предложена модель, объясняющая природу этой люминесценции, согласно которой свечение 7.5 эВ связано с переходами электронов с уровней междоузельных ионов фтора, которые образуются как компенсаторы избыточного заряда, в верхнюю остовную зону кристалла. Для обоснования этой модели необходимо провести ряд как экспериментальных, так и теоретических исследований.

В связи с актуальностью рассмотренных выше проблем была поставлена задача: провести исследования рентгенолюминесценции кристаллов фторида бария, активированных различными примесями, а также теоретически исследовать кросс-люминесценцию как чистых кристаллов фторида бария, так и кристаллов, содержащих междоузельный ион фтора, с целью установления модели высокоэнергетического свечения и определения влияния релаксации решетки на механизмы кросс-люминесценции.

#### Научная новизна:

- На основании результатов выполненного впервые комплексного экспериментального и теоретического изучения влияния междоузельных ионов фтора на кросс-люминесценцию кристаллов  $\text{BaF}_2$  установлена природа высокоэнергетического свечения с максимумом 7.5 эВ.
- Впервые методом встроенного кластера рассчитан спектр кросс-люминесценции кристалла фторида бария с учетом релаксации решетки в присутствии локализованной остовой дырки.
- Установлено соответствие между максимумами кросс-люминесценции и состояниями валентной зоны, а также предложена модель формирования низкоэнергетического края кросс-люминесценции.

### Практическая значимость работы:

Результаты работы представляют практический интерес в плане разработки эффективных быстрых сцинтилляторов, а именно - кристаллов  $BaF_2$ , активированных трехвалентными примесями, которые перспективны для получения быстродействующих люминофоров на базе фторида бария.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Деформация решетки, рассчитанная методом встроенного кластера, вызвана релаксированной остовной дыркой. Релаксация приводит к отщеплению от валентной зоны кристалла  $BaF_2$  состояний, локализованных на ионах фтора ближайшего окружения. Полосы кросс-люминесценции 5.7, 6.3, 7.1 эВ обусловлены переходами с этих локализованных состояний.
2. Теоретически и экспериментально подтверждена модель возникновения полосы кросс-люминесценции 7.5 эВ в кристаллах  $BaF_2$ , активированных трехвалентной примесью, согласно которой это свечение обусловлено переходами с уровней междуузельных ионов фтора в верхнюю остовную зону кристалла. Низкая интенсивность этого свечения в кристаллах  $BaF_2 - YF_3$  связана с агрегацией дефектов (междуузельных ионов фтора и ионов примеси).
3. Низкоэнергетический край кросс-люминесценции во фториде бария обусловлен переходами с состояний валентной зоны, локализованных на ионах фтора второй координационной сферы относительно иона бария, содержащего остовную дырку, на локализованные состояния этой дырки.

### Апробация работы и публикации.

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

Международной конференции «Vacuum ultraviolet spectroscopy and radiation interaction with condensed matter — VUVS2005» (Иркутск, Россия, 2005 г.); Международной конференции «International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications — SCINT2005» (Алушта, Украина, 2005 г.); Международном симпозиуме «13th Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter» (Томск, Россия, 2006 г.); X Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, Россия, 2006 г.); Конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, Россия, 2006 г.); Международной конференции «9th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications — SCINT2007»

(Винстон-Салем, США, 2007 г.); Конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, Россия, 2007 г.); Международной конференции «XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions» (Иркутск, Россия, 2007 г.).

Диссертант принимала участие как исполнитель в выполнении исследований по грантам и проектам, включающим материалы диссертационной работы:

- Грант РФФИ № 07-02-01057-а по теме: «Процессы преобразования энергии синхротронного и ионизирующего излучения во фторидных кристаллах с примесями, не имеющими собственных полос поглощения»;
- Проект федерального агентства по науке и инновациям по лоту № 2 «Проведение научных исследований молодыми кандидатами наук» по теме 2005-РИ-19.0/002/288 «Физико-химические процессы в перспективных фторидных и оксидных материалах» в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы.

Результаты работы по теме диссертации опубликованы в 13 научных публикациях в российских и зарубежных изданиях.

Личный вклад автора.

Интерпретация и формулировка результатов расчетно-теоретических и экспериментальных исследований и соответствующих защищаемых положений в существенной мере сделаны лично соискателем.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 105 страницах, иллюстрирована 29 рисунками и 9 таблицами, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 115 наименований.

## **Краткое содержание диссертации**

Введение содержит общую характеристику работы, обоснование постановки задачи и краткую аннотацию диссертации.

В первой главе приведен краткий обзор литературы по экспериментальным исследованиям кросс-люминесценции в кристаллах  $BaF_2$ . Дается характеристика спектров кросс-люминесценции: возбуждение, кинетика, энергетические параметры. Большинство исследований, выполненных в последние годы, указывают на то, что ширина спектра кросс-люминесценции превышает

ширину валентной зоны кристалла, то есть для низкоэнергетического края условие  $E_{vc} - \Delta E_v \leq h\nu$  не выполняется, что может быть связано с процессами релаксации решетки. Рассмотрены две основные модели возникновения высокоэнергетической люминесценции с максимумом 7.5 эВ: 1) эта люминесценция может быть обусловлена переходами между уровнем междуузельных ионов фтора и верхней основной зоной (наблюдается в кристаллах, активированных трехвалентной примесью); 2) свечение 7.5 эВ может быть связано с переходами электронов из валентной зоны на  $5p_{1/2}$  состояние  $Ba^{2+}$  (наблюдается в чистых кристаллах фторида бария).

Вторая глава посвящена экспериментальному изучению высокоэнергетического края кросс-люминесценции фторида бария. Проводились исследования рентгенолюминесценции кристаллов  $BaF_2$ , активированных одновалентной примесью (K), двухвалентной примесью (Cd) и трехвалентными примесями (La, Y, Yb), а также кристаллов, активированных одновременно одновалентной и трехвалентной примесями ( $BaF_2 - LaF_3$ , KF). Сырьё, используемое для выращивания монокристаллов фтористого бария, было получено на Ангарском Электролизно-Химическом Комбинате с очень низким содержанием основных металлов (особенно ионов трехвалентных металлов) и кислорода. Кристаллы фтористого бария выращивались из расплава методом Бриджмена - Стокбаргера в графитовом тигле с добавлением в шихту около 2%  $PbF_2$  или  $CdF_2$  для предотвращения образования кислородных примесей. Для активации кристаллов фторида бария летучими примесями K и Cd использовался закрытый тигель. Концентрации примесей были измерены методом атомного эмиссионного анализа. Возбуждение рентгенолюминесценции производилось рентгеновской трубкой БХВ - 12 с палладиевым анодом, работающей в режиме 10 мА при 30 кВ. Излучение проходило через алюминиевое окно толщиной 0.2 мм в криостат, в который помещался образец. Свечение образца фокусировалось на входную щель вакуумного монохроматора ВМ - 4. В качестве приемника использовали фото-электронный умножитель ФЭУ - 39А. Результаты выводились на самописец. Все спектры рентгенолюминесценции были получены при температуре 80 К.

В ходе экспериментального исследования кристаллов  $BaF_2 - LaF_3$  было установлено, что высокоэнергетическое излучение с максимумом 7.5 эВ следует отнести к собственной люминесценции  $BaF_2$  [10, 11]. Однако ряд характеристик рассматриваемого свечения указывает на несколько иную ее природу по сравнению с кросс-люминесценцией чистых кристаллов фторида бария:

1) Высокоэнергетическое свечение с максимумом 7.5 эВ наблюдается

в спектрах рентгенолюминесценции при активации кристалла только трехвалентной примесью и не наблюдается при активации кристалла ионами К и Cd. Другими словами, люминесценция 7.5 эВ наблюдается только при наличии в кристалле фторида бария междуузельных ионов фтора (при активации примесями La, Y, Yb) и не наблюдается при их отсутствии (при активации примесями К и Cd), что говорит о связи междуузельных ионов фтора и исследуемого свечения.

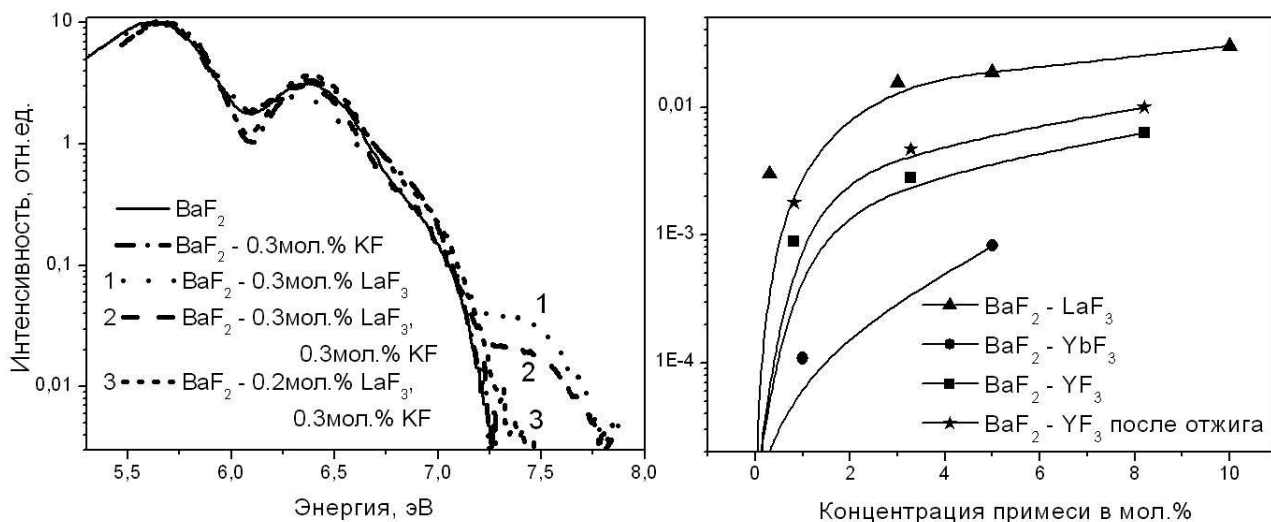


Рис. 1. Спектр рентгенолюминесценции кристаллов BaF<sub>2</sub>, активированных La<sup>3+</sup> и K<sup>+</sup> (T=80 K) (слева); зависимость интенсивности полосы 7.5 эВ от концентрации примеси (справа). Спектры нормированы по главному максимуму кросс-люминесценции 5.7 эВ.

2) В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов BaF<sub>2</sub> – 0.3 mol.% LaF<sub>3</sub>, 0.3 mol.% KF интенсивность исследуемого свечения существенно ниже, чем в кристаллах BaF<sub>2</sub> – 0.3 mol.% LaF<sub>3</sub>, а в спектрах рентгенолюминесценции кристаллов BaF<sub>2</sub> – 0.2 mol.% LaF<sub>3</sub>, 0.3 mol.% KF полоса 7.5 эВ не наблюдается (рис. 1, слева.). То есть в кристаллах BaF<sub>2</sub> – LaF<sub>3</sub>, KF происходит компенсация анионных вакансий, образующихся при введении одновалентной примеси (К), междуузельными ионами фтора, образующимися при введении трехвалентной примеси (La). Таким образом, количество междуузельных ионов фтора снижается и интенсивность высокоэнергетической полосы люминесценции 7.5 эВ уменьшается.

3) Интенсивность свечения 7.5 эВ в кристаллах BaF<sub>2</sub> – LaF<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub> – YF<sub>3</sub> и BaF<sub>2</sub> – YbF<sub>3</sub> возрастает с увеличением концентрации примеси (рис. 1, справа.).



Зона проводимости  
( $5d, 6s \text{ Ba}^{2+}$ )

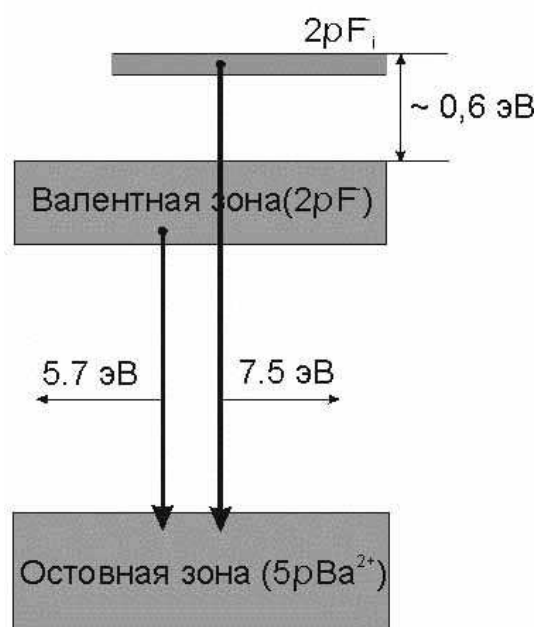
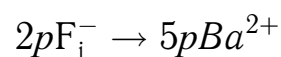


Рис. 2. Зонная схема фторида бария, активированного трехвалентной примесью

Положение максимума высокоэнергетического свечения не зависит от характера трехвалентной примеси, изменяется только интенсивность свечения. Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что высокоэнергетическое свечение 7.5 эВ обусловлено появлением междуузельных ионов фтора, которые образуются как компенсаторы заряда трехвалентной примеси (рис. 2). В результате, данный высокоэнергетический край кросс-люминесценции можно рассматривать как электронные переходы вида:



Во второй части главы исследовано влияние агрегации примесных дефектов на высокоэнергетическое свечение в  $BaF_2 - YF_3$ . Известно, что при концентрации примеси более 0.1% кроме простых центров (кубических, тетрагональных или тригональных), начинают образовываться агрегаты, содержащие ионы примеси и междуузельные ионы фтора. Такие центры ухудшают условия регистрации высокоэнергетического края кросс-люминесценции, так как электронные переходы между  $2p$ -состояниями междуузельных ионов фтора и  $5p$ -состояниями иона бария становятся невозможными, вследствие их отдаленности друг от друга. Анализ литературы показал, что агрегаты дефектов разрушаются при нагреве кристалла выше 850 К. Отжиг кристаллов  $BaF_2 - 1\% YF_3$ ,  $BaF_2 - 4\% YF_3$  и  $BaF_2 - 10\% YF_3$  при температуре 1000 К приводит к заметному увеличению интенсивности высокоэнергетического края кросс-люминесценции (рис. 1, справа.). Такая тенденция показывает наличие связи между агрегацией дефектов и низкой интенсивностью свечения 7.5 эВ в кристаллах  $BaF_2 - YF_3$ .

В третьей главе кратко изложены теоретические основы современных методов расчета электронной структуры твердых тел, таких как метод Хартри-Фока и метод функционала плотности. Также описан метод встроенного кластера и рассмотрены основные работы, посвященные теоретическому исследованию кросс-люминесценции. Отметим, что в литературе имеется две ра-

боты, посвященные исследованию кросс-люминесценции во фториде бария в кластерном приближении. В первой работе [12] были выполнены расчеты методом ЛКАО в кластере  $[\text{Ba}^{3+}\text{F}_8]^{5-}$ . Авторы второй работы [13] использовали большой кластер  $[\text{Ba}_{19}\text{F}_{32}]^{6+}$  и метод  $DV - X_\alpha$  для моделирования спектра кросс-люминесценции. Расчеты, выполненные в этих работах, показывают хорошее согласие с экспериментом и достаточно точно воспроизводят форму и положение кросс-люминесценции. При этом в работе [13] было предположено, что главный максимум 5.6 эВ образован преимущественно переходами с состояний, локализованных на ближайших к центральному бариевому иону фтора, то есть остовно-валентные переходы происходят, главным образом, между  $5p$ -орбиталями бария и  $2p$ -орбиталями ближайших к нему ионов фтора; оба более высокоэнергетических пика (6.3 и 7.1 эВ) образованы переходами с состояний, локализованных на ионах фтора второй координационной сферы. Необходимо отметить, что обе работы не учитывают релаксацию решетки, хотя время свечения достаточно велико для того, чтобы успела произойти электронная и ионная релаксация окружения иона  $\text{Ba}^{2+}$ , содержащего дырку.

В четвертой главе приведены результаты теоретического моделирования кросс-люминесценции кристалла фторида бария. Теоретические расчеты проводились методом встроенного кластера с помощью программного комплекса GUESS [14]. Программа GUESS сама не рассчитывает электронную структуру квантово-механического кластера, но вызывает другую квантово-химическую программу (в данном случае Gaussian 03 [15]) и добавляет классические слагаемые для нахождения полной энергии системы. Расчеты были выполнены с использованием либо метода Хартри-Фока (HF — от англ. Hartree-Fock), либо метода функционала плотности (DFT — от англ. Density-Functional Theory). При расчетах методом функционала плотности был использован гибридный функционал B3LYP, содержащий 40% обмена HF и 60% обмена Беке. В качестве базиса на ионах фтора был выбран стандартный базис Фудзинаги D95. На ионах бария использовался базис LANL2DZ вместе с псевдопотенциалом LANL2 (потенциал Хей-Вадта с малым остовом). Возбужденные состояния и энергии оптических переходов рассчитывались либо методом конфигурационного взаимодействия, либо методом TD DFT (Time-Dependent DFT).

В первой части главы был рассчитан спектр кросс-люминесценции чистого кристалла фторида бария. Для расчета был использован кластер  $[\text{Ba}_{13}\text{F}_{32}]^{-6}$  (рис. 3, а). Оптимизация геометрии была сделана в приближении, что остовная дырка строго локализована на центральном ионе бария,

то есть является дополнительным положительным зарядом. Дополнительный точечный положительный заряд создает значительную деформацию ближайшего окружения. Ближайшие анионы сместились по направлению к центральному иону бария на 0.24 Å, что составляет 8,7% **a** (**a** = 2,77 Å— расстояние Ba<sup>2+</sup> – F<sup>-</sup> в бездефектном кристалле). Смещения всех остальных ионов не превысило 0.05 Å.

Показано, что деформация и поляризация решетки, созданная локализованной остоной дыркой, приводят к «выделению» в кристалле области, включающей в себя ион Ba<sup>2+</sup> и его ближайшее окружение (8 ионов F<sup>-</sup>). С энергетической точки зрения это приводит к стабилизации дырочного уровня на центральном ионе бария, а также к отщеплению локальных состояний, связанных с 2*p*-состояниями ионов фтора ближайшего окружения от валентной зоны. Именно эти состояния участвуют в формировании спектра кросс-люминесценции. Таким образом, смещение анионов привело к локальному расширению валентной зоны и к локальному уменьшению энергетической щели между заполненными состояниями аниона и катиона; это приводит к сдвигу спектра кросс-люминесценции в низкоэнергетическую область, что соответствует экспериментальным данным [2-4]. Оценка одноэлектронного спектра показывает разделение 2*p*-состояний, локализованных на ионах фтора ближайшего окружения, на две группы, отстоящих друг от друга на 0.7 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, согласно которым расстояние между главными максимума кросс-люминесценции BaF<sub>2</sub> составляет 0.6 эВ.

Таблица 1. Основные характеристики кросс-люминесценции в кластере [Ba<sub>13</sub>F<sub>32</sub>]<sup>-6</sup>

Группа Состояний	Переход	Энергия перехода, эВ	Сила осциллятора
I	$t_{2g} \rightarrow t_{1u}$	5.38	0.2976
	$e_g \rightarrow t_{1u}$	5.43	0.0151
	$a_g \rightarrow t_{1u}$	5.47	0.4977
II	$t_{2g} \rightarrow t_{1u}$	6.28	0.1027
	$t_{1g} \rightarrow t_{1u}$	6.98	0.0445
F <sub>NNN</sub>		4.35	0.0139

Предложена методика расчета спектра кросс-люминесценции, согласно которой рассчитывается плотность дырки на различных состояниях валентной зоны, а затем методом конфигурационного взаимодействия или методом TD DFT рассчитываются энергии переходов и силы осциллятора. Переходы на

состояния, локализованные на ионах фтора ближайшего окружения образуют спектр кросс-люминесценции. Эти переходы классифицированы по неприводимым представлениям  $a_{1g}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1g}$  и  $t_{2g}$  группы симметрии  $O_h$  и приведены в таблице 1.

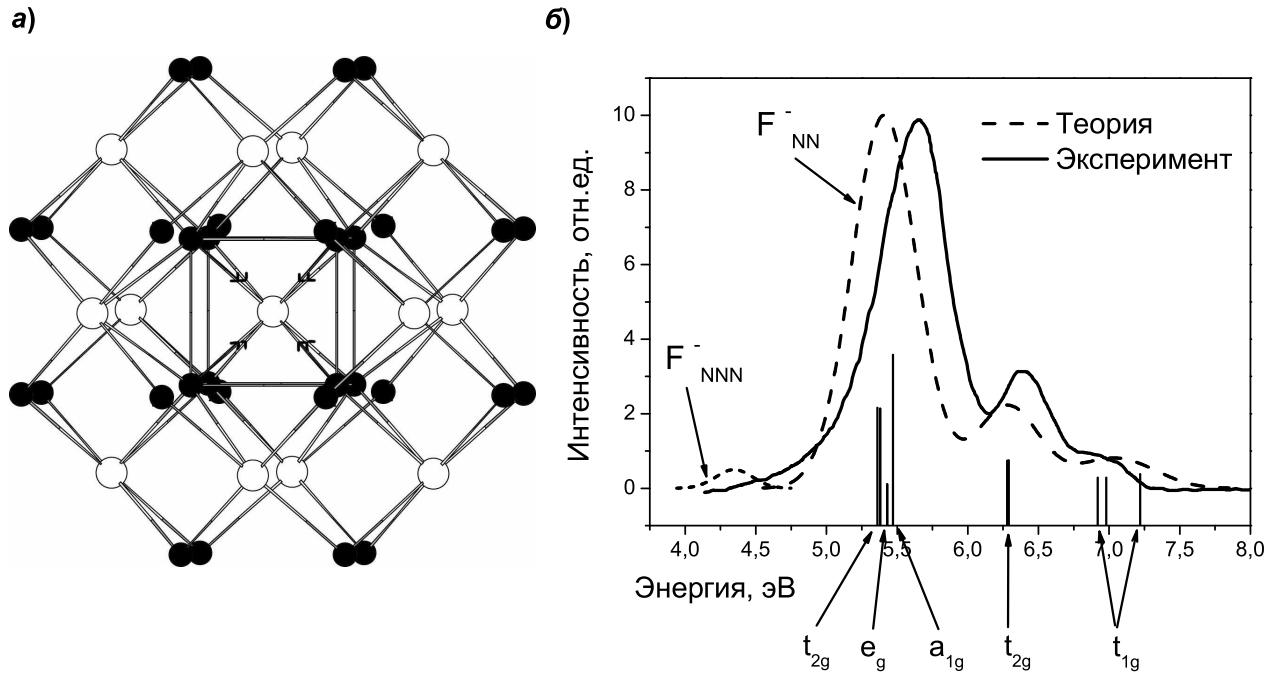
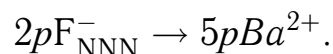


Рис. 3. а) — кластер  $[Ba_{13}F_{32}]^{-6}$  после оптимизации геометрии (стрелками показано направление смещения ионов фтора), темные кружочки — ионы фтора, светлые — ионы бария; б) — рассчитанный для кластера  $[Ba_{13}F_{32}]^{-6}$  спектр кросс-люминесценции в сравнении с экспериментальными данными.

Были оценены энергии переходов с ионов фтора второй координационной сферы (NNN — от англ. Next Nearest Neighbor (окружение, следующее за ближайшим)). Оказалось, что энергии таких переходов ниже, чем энергии переходов с состояний, локализованных на ближайших к центральному иону бария ионах фтора (рис. 3, б). Экспериментальные данные также указывают на существование низкоэнергетической полосы кросс-люминесценции. Предложена модель образования низкоэнергетического края, согласно которой это свечение обусловлено электронными переходами с  $2p$ -состояний ионов фтора второй координационной сферы ( $F_{NNN}^-$ ) в верхнюю остовную зону кристалла:



Низкая интенсивность таких переходов связана с малой степенью перекрытия волновых функций катиона и анионов.

Вторая часть главы посвящена теоретическому расчету кросс-люминесценции в кластере  $[\text{Ba}_5\text{F}_8]^{2+}$  с использованием двух моделей: моделирование остовой дырки в виде точечного положительного заряда и моделирование дырки в виде возбужденного  $5p$ -состояния бария. Уменьшение размера кластера не повлияло на энергетические параметры рассчитанного спектра кросс-люминесценции, что говорит о локальном характере процесса. Кроме того, моделирование остовой дырки в виде возбужденного состояния также не привело к каким-либо заметным изменениям кросс-люминесценции. Отмечено лишь влияние метода расчета: при расчете методом Хартри-Фока наблюдается смещение спектра в низкоэнергетическую область, а при расчете методом функционала плотности происходит завышение энергий переходов в среднем на 1 эВ.

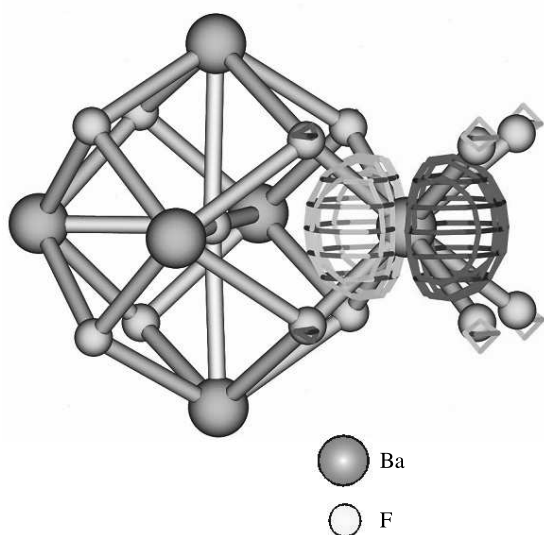


Рис. 4. Кластер  $[\text{Ba}_6\text{F}_{13}]^{-1}$ . Показано  $5p$ -состояние бария, выбранное для оптимизации геометрии.

В третьей части главы представлены результаты расчета кросс-люминесценции с учетом междоузельного иона фтора во фториде бария. Расчеты проводились в кластере  $[\text{Ba}_6\text{F}_{13}]^{-1}$ , междоузельный ион фтора расположен вдоль оси  $C_{4v}$  относительно иона бария, на котором моделировалась остовная дырка (рис. 4). Так же как и в предыдущем случае остовная дырка моделировалась как в виде точечного положительного заряда, так и в виде возбужденного  $5p$ -состояния бария, представленного на рис. 4. Расчет полной энергии системы показал, что моделирование дырки в виде возбужденного состояния энергетически более выгодно,

чем моделирование ее в виде точечного заряда. Кроме того, релаксация решетки, вызванная как наличием остовной дырки, смоделированной в виде  $5p$ -состояния катиона, так и междоузельного иона фтора привела к значительному смещению последнего к иону бария. Такое изменение геометрии кластера привело к смещению  $2p$ -состояний междоузельных ионов фтора в запрещенную зону кристалла, что не наблюдается при моделировании остовной дырки в виде положительного точечного заряда. Однако в обоих случаях происходит отщепление состояний ионов фтора первой координационной сферы, а энергии переходов с четырех ионов второй координационной сферы

лежат ниже по энергиям, что согласуется с предыдущими расчетами.

Результаты расчетов приведены на рис 5. Расчет переходов с уровней междоузельных ионов фтора методом конфигурационного взаимодействия показал завышение энергий в среднем в 1.5 раза по сравнению с экспериментальными данными. При расчетах методом TD DFT получено разное значение при моделировании дырки в виде точечного заряда (7.5 эВ) и в виде возбужденного состояния (8.1 эВ).

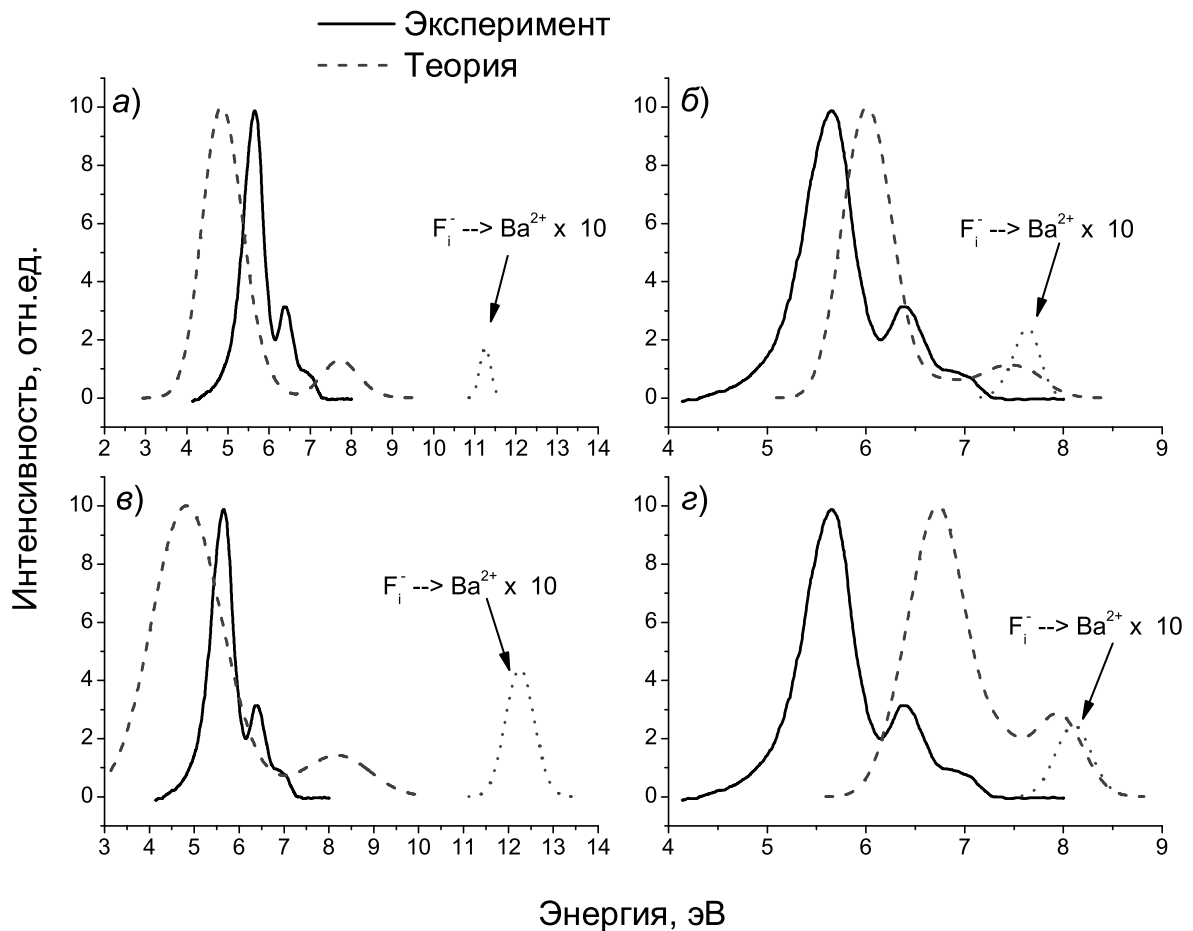


Рис. 5. Рассчитанные спектры кросс-люминесценции в кластере  $[\text{Ba}_6\text{F}_{13}]^{-1}$ . Расчет в геометрии точечного заряда: (а) — метод HF, (б) — метод DFT; расчет в геометрии возбужденного состояния (в) — метод HF, (з) — метод DFT.

В заключении подведены итоги работы и представлены основные научные выводы, вытекающие из совокупности выполненных исследований.

## Основные результаты работы

1. В ходе исследования кристаллов фторида бария, активированного различными примесями нами установлена природа высокоэнергетического свечения с максимумом 7.5 эВ. Показано, что данное свечение наблюдается только при активации трехвалентными примесями ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ), причем интенсивность данного свечения растет с увеличением концентрации примеси, и не наблюдается при активации одновалентными ( $\text{K}^+$ ) и двухвалентными примесями ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Также показано, что при одновременной активации одновалентной и трехвалентной примесью наблюдается уменьшение интенсивности высоко-энергетической полосы. Таким образом, мы можем сделать вывод, что высокоэнергетическая полоса люминесценции, наблюдаемая в спектрах люминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2 : \text{Re}^{3+}$  ( $\text{Re}^{3+}$  — трехвалентная примесь), обусловлена переходами между уровнем междуузельных ионов фтора и верхней остовной зоной кристалла.
2. Низкая интенсивность люминесценции 7.5 эВ, наблюдаемая в спектрах рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2 : \text{Y}^{3+}$  связана, по-видимому, с кластеризацией дефектов. При отжиге кристаллов происходит разрушение кластеров и разупорядочение междуузельных ионов фтора по объему кристалла, таким образом, вероятность электронного перехода вида  $2p\text{F}_i^- \rightarrow 5p\text{Ba}^{2+}$  увеличивается, что и наблюдается в спектрах рентгенолюминесценции.
3. Теоретические расчеты переходов между состояниями междуузельных ионов фтора и верхней остовной зоной кристалла показывают возможность таких переходов, причем их энергии при расчете методом функционала плотности составляют 7.6 эВ при оптимизации геометрии остовной дырки, смоделированной в виде точечного положительного заряда, и 8.1 эВ при оптимизации геометрии в случае моделирования остовной дырки в виде возбужденного состояния, соответствующего  $5p$ -состоянию иона бария.
4. Показано, что спектр кросс-люминесценции, рассчитанный в геометрии локализованной остовной дырки, согласуется с экспериментальными данными. После оптимизации геометрии от валентной зоны кристалла отделяются состояния, соответствующие ионам фтора ближайшего окружения. Именно эти состояния участвуют в процессе кросс-люминесценции,

причем главный максимум образован переходами с состояний, соответствующих неприводимым представлениям  $a_{1g}$ ,  $e_g$  и  $t_{2g}$  группы симметрии  $O_h$ . Более высокоэнергетические максимумы образованы  $t_{1g}$  и  $t_{2g}$  состояниями. Необходимо отметить, что эти результаты находятся в противоречии с выводами работы [13], согласно которым более удаленные ионы фтора участвуют в формировании высокоэнергетических максимумов кросс-люминесценции. Отметим, что наша работа выполнена с учетом поляризации и деформации окружения иона  $Ba^{2+}$ , на котором моделировалась остоновая дырка; при этом в работе использовались два метода расчета (метод Хартри-Фока и метод функционала плотности) и разные по размеру кластеры. Поэтому мы можем утверждать, что наши результаты более достоверны.

5. Релаксация решетки в присутствии остоновой дырки вызывает значительное смещение анионов, что приводит к локальному расширению валентной зоны и к локальному уменьшению энергетической щели между валентной и верхней остоновой зонами кристалла, вследствие чего происходит смещение спектра в низкоэнергетическую область по сравнению с данными ультрафиолетовой спектроскопии [4]. Переходы с состояний, локализованных на ионах фтора второй координационной сферы относительно иона бария, на котором моделировалась остоновая дырка, образуют низкоэнергетический край кросс-люминесценции, наблюдаемый в экспериментах [2-4].

## Работы, опубликованные по теме диссертации

- 1). Мясникова А.С. Собственная люминесценция кристаллов фторида бария, активированного двухвалентными и трехвалентными примесями. /Мясникова А.С., Егранов А.В./ // Сборник трудов IX международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, 13-17 сентября 2004г. — Иркутск: Изд-во Ирк. ун-та, 2005. — С.256-260.

- 2). Radzhabov E. Mechanism of exciton suppression in alkaline-earth fluorides doped with La, Y, Cd. / E.Radzhabov, M.Kirm, A.Egranov, A.Nepomnyachshikh, A.Myasnikova. // Proceedings of International Conference SCINT-2005 Alushta, Ukraine, 19-23 September 2005. — Ukraine, 2006. — С.60-63.

- 3). Myasnikova A. The investigation of high-energy luminescence in  $BaF_2$ . /



A.Myasnikova, E.Radzhabov, A.Egranov, A.Mysovsky, V.Shagun. // Proceedings of International Conference SCINT-2005 Alushta, Ukraine, 19-23 September 2005. — Alushta, 2006. — С.64-66.

4). Myasnikova A. Impurity effects on cross-luminescence of BaF<sub>2</sub>. / A.Myasnikova, E.Radzhabov, A.Egranov, A.Mysovsky, V.Shagun. // Известия вузов. Физика. — 2006. — № 4. Приложение. — С.98-100.

5). Мясникова А.С. Влияние примесей на кросс-люминесценцию кристаллов BaF<sub>2</sub>. / Мясникова А.С., Раджабов Е.А. // Материалы молодежной конференции "Современные проблемы геохимии" Иркутск, 15-17 мая 2006г. — Иркутск: Изд-во Инс-та географии СО РАН, 2006. — С.83-86.

6). Myasnikova A. Non empirical calculations of cross-luminescence spectrum of BaF<sub>2</sub>. / A.Myasnikova, E.Radzhabov, A.Mysovsky. // Book of Abstract of International conference EURODIM-2006 Milano, Italy, July 10-14 2006. — Milano, 2006. — С.197.

7). Мясникова А.С. Влияние редкоземельных примесей на кросс-люминесценцию кристаллов BaF<sub>2</sub>. / Мясникова А.С., Раджабов Е.А., Мысовский А.С., Шагун. В.А. // Материалы X международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, 2-6 октября 2006г. — Иркутск: Изд-во Ирк. ун-та, 2007. — С.249-257.

8). Мясникова А.С. Экспериментальное и теоретическое исследование кросс-люминесценции кристаллов BaF<sub>2</sub> с примесями Y и Yb. / Мясникова А.С., Раджабов Е.А., Мысовский А.С. // Материалы молодежной конференции "Современные проблемы геохимии" Иркутск, 2-6 апреля 2007г. — Иркутск: Изд-во Инс-та географии СО РАН, 2007. — С.149-151.

9). Myasnikova A. Ab initio calculation of cross-luminescence spectrum of BaF<sub>2</sub> doped by trivalent impurity. / A.Myasnikova, E.Radzhabov, A.Mysovsky, V.Shagun. // Book of abstract of XIII Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions Irkutsk, July 9-13 2007. — Иркутск: Изд-во Инс-та географии СО РАН, 2007. — С.81.

10). Mysovsky A. Relativistic quantum chemistry of rare earth impurities in ionic crystals. / A.Mysovsky, E.Radzhabov, A.Myasnikova. // Book of abstract of XIII Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions Irkutsk, July 9-13 2007. — Иркутск: Изд-во Инс-та географии СО РАН, 2007. — С.82.

11). Myasnikova A. La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> — impurity effect on cross-luminescence of BaF<sub>2</sub> crystals. / A.Myasnikova, E.Radzhabov, A.Mysovsky. // Book of abstract of International conference SCINT-2007 Winston-Salem, NC

USA, June 4-8 2007. — Winston-Salem, 2007. — С.41.

12). Мясникова А.С. Примесная люминесценция кристаллов  $\text{BaF}_2 : \text{Re}^{3+}$  / Мясникова А.С., Раджабов Е.А., Егранов А.В. ( $\text{Re}^{3+} - \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) // Физика твердого тела. — 2008. — Т.9 (в печати).

13). Myasnikova A. Impurity luminescence in  $\text{BaF}_2 : \text{Y}^{3+}$  and  $\text{BaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$  crystals. / А.Мясникова, Е.Раджабов, А.Мысовский, В.Шагун. // IEEE Transaction on Nuclear Science. — 2008. — Т.55. — No 3 (в печати).

## Список цитируемой литературы

1). Rodnyi P. A. Core-valence luminescence in scintillators. / P.A. Rodnyi. // Radiation Measurements. — 2004. — No38. — С. 343-352.

2). Kayanuma Y. Lattice relaxation in auger decay-free core luminescence. / Y. Kayanuma and A. Kotani // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 1996. — V. 79. — С. 219-222.

3). Matsumoto T. Lattice relaxation effect associated with core hole in ionic crystals studied by time-resolved luminescence spectroscopy. / T. Matsumoto, K. Kan'no, M. Itoh, N. Ohno // Journal of Physical Society of Japan. — 1996. — V. 65. — No5. — С. 1195-1198.

4). Itoh M. Comparative Study of Auger-Free Luminescence and Valence-Band Photoemission in Wide-Gap Materials. / M. Itoh, M. Kamada // Journal of Physical Society of Japan. — 2001. — V. 70. — No11. — С. 3446-3451.

5). Itoh M. Core-hole migration and relaxation effect in alkali halide excited by synchrotron radiation / M.Itoh, N.Ohno, S.Hashimoto // Physical Review Letters. — 1992. — V. 69. — No7 — С. 1133-1136.

6). Fukaya M. Lattice relaxation of outermost core hole in auger-free luminescence of  $\text{CsCl}$ . / M.Fukaya, Y.Kayanuma, M.Itoh // Journal of Physical Society of Japan. — 2002. — V. 71. — No10. — С. 2557-2565.

7). Schotanus P. Suppression of the slow scintillation light output of  $\text{BaF}_2$  crystals by  $\text{La}^{3+}$  doping. / P.Schotanus, P.Dorenbos, C.W.E.van Eijk, H.J.Lamfers // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A. — 1989. — V.281. — С.162-166.

8). Radzhabov E. Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystals. / E.Radzhabov, A.Istomin, A.Nepomnyashikh, A.Egranov, V.Ivashechkin. // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A. — 2005. — V.537. — С.71-75.

- 9). Visser R. Energy transfer processes observed in the scintillation decay of  $\text{BaF}_2 : \text{La}$ . / R.Visser, P.Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A.Meijerink, G.Blasse, H.W. den Hartog. // *Journal of Physics: Condens.Matter*. — 1992. — V. 5. — C. 95-106.
- 10). Nepomnyashchikh A. I. Luminescence of  $\text{BaF}_2 - \text{LaF}_3$  / A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov, V.F. Ivashechkin // *Radiation Measurements*. — 2001. — No33. — C. 759-762.
- 11). Nepomnyashchikh A. I. Defect formation and VUV luminescence in  $\text{BaF}_2$ . / A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov, V.F. Ivashechkin, A.S. Istomin // *Radiation Effects & Defects in Solids*. — 2002. — V. 157. — C. 715-719.
- 12). Andriessen J. Electronic structure and transition probabilities in pure and  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{BaF}_2$ , an explorative study. / J. Andriessen, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk // *Molecular Physics*. — 1991. — V. 74. — No3. — C. 535-546.
- 13). Ikeda T. Electronic structure of alkaline-earth fluorine studied by model clusters. II. Auger-free luminescence. / T. Ikeda, H. Kobayashi, Y. Ohmura, H. Nakamatsu, T. Mukoyama // *Journal of Physical Society of Japan*. — 1997. — V. 66. — No4. — C. 1079-1087.
- 14). Sushko P.V. Relative energies of surface and defect states: ab initio calculations for the  $\text{MgO}$  (001) surface. / P.V.Sushko, A.L.Shluger, C.R.A.Catlow // *Surface Science*. — 2000. — T. 450. — №3. — C. 153-170.
- 15). Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel H. B. Gaussian 03, Revision C.02 — Gaussian, Inc., Wallingford CT. — 2004.