

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

Тема работы:

Исследование автолокализованных электронных возбуждений в синтетических и природных минералах (CaF₂, BaF₂, LaF₃ и т.д.) методом молекулярной динамики.

Состав коллектива:

Чуклина Надежда Геннадьевна, аспирант ИГХ СО РАН

Мысовский Андрей Сергеевич, к. ф.- м. н., с.н.с. лаб. 35.1 ИГХ СО РАН

Актуальность:

Определение конфигураций дефектов и динамики процесса преобразования, диффузии и распада электронных возбуждений во фторидных и фторсодержащих кристаллах даст более глубокое понимание процессов дефектообразования, а также позволит расширить область прикладного применения фторидных и фторсодержащих кристаллов.

Цели исследования:

С помощью методов квантовой химии определить равновесные конфигурации автолокализованных электронных возбуждений во фторидных и фторсодержащих кристаллах и используя метод молекулярной динамики из первых принципов исследовать механизмы диффузии, преобразования и распада электронных возбуждений при постоянном нагреве.

Современное состояние проблемы:

Определение конфигураций электронного возбуждения и собственных дефектов, а также особенностей дефектообразования имеют важное теоретическое и практическое значение. Исследованию собственных дефектов и электронных возбуждений, особенно в сцинтилляционных материалах, посвящено значительное количество работ. Для экспериментального исследования собственных дефектов и электронного возбуждения в основном используются методы оптической спектроскопии и электронного магнитного резонанса [1], а для теоретического исследования применялись гибридные функционалы [2]. Одним из активно изучаемых сцинтилляторов является BaF₂ [3]. Однако, даже для так подробно изученного кристалла до конца не определен механизм диффузии и преобразования дефектов и электронного возбуждения.

[1] Catlow R.A., J. Phys. C: Solid State Phys., V. 12(6), P. 969 (1979); Norgett M.J. et al, J. Phys. C: Solid State Phys., V. 6(2), P. 229 (1973); Rast H.E. et al, J. Chem. Phys., V. 46(4), P. 1460 (1967); Carnall W.T. et al, J. Chem. Phys., V. 90(7) P. 3443 (1989)

[2] Canning A et. al, Physical Review V 83 (12), P. 125115 (2011); Chaudhry A et. al, Physical Review, V 89 (15), P. 155105 (2014); Bizarri G et. al, Bulletin of the American Physical Society, V. 62 (2017)

[3] Myasnikova A.S. et. al, Optics and Spectroscopy, V. 114(3), P. 406-413 (2013); Radzhabov E.A. et. al, Proceeding of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, P.135-138 (1997); Sobolev B.P. et.al, Scintillator and Phosphor materials Materials Research Society Symposium Proceedings, V. 348, P. 277-282 (1994)

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:

Для определения равновесной конфигурации дефектов в кристалле и расчета электронной структуры периодической ячейки используем метод функционала плотности в базе плоских волн с использованием обменно-корреляционного функционала PBEsol в локальном или обобщенном градиентном приближении (LDA и GGA). Так же для увеличения скорости расчета используется k – сетка $1 \times 1 \times 1$ (Г-точка).

Однако, применение данного метода вызывает затруднение для корректного описания автолокализованного состояния во фторидных кристаллов. Поэтому мы используем приближение DFT+U в формулировке Лихтенштейна, чтобы скорректировать степень локализаций дырочных состояний на $2p$ -орбиталях иона фтора.

Метод молекулярной динамики (МД) из первых принципов позволяет нам моделировать динамику процессов диффузии, преобразования и распада точечных дефектов и электронных возбуждений в кристалле. Расчет с использования метода молекулярной динамики позволяет не только определить реализующиеся конфигурации дефектов и электронных возбуждений, но и построить вероятностную зависимость реализации конфигураций дефектов в кристалле или преобразования конфигураций в зависимости от температуры и времени. Для реализации данного метода используется программный комплекс VASP. Расчеты проводятся с использованием ансамбля NVE и с шагом интегрирования уравнения движения МД равным 10 фс. Молекулярная динамика проводится при постоянном нагреве в температурном диапазоне от 100 до 450 К.

Для моделирования автолокализованной дырки (V_k -центра) в структуре фторидного кристалла суперъячейке сообщается заряд +1 и суммарный спин системы $1/2$. А для того, чтобы расчётная суперъячейка была электрически нейтральной, используется однородный компенсирующий зарядовый фон. И перед началом оптимизации геометрии сдвигаем любые два соседних ионов фтора из узлов друг к другу на расстояние 1.9 – 2.0 Å.

Полученные результаты:

В кристалле BaF_2 было определено три возможных канала диффузии автолокализованной дырки: диффузия вдоль оси дефекта, диффузия с реориентацией на 90° и диффузия через временную конфигурацию. Временная конфигурация реализуется в результате выхода одного из ионов фтора в центр междуузлия, а затем возврата назад. Данный переход можно так же рассматривать как преобразование V_k – центра в Н-центр и анионную вакансию в ближайшем соседстве. Данное событие реализуется на протяжении МД и как самостоятельное событие, и как часть диффузии дефекта по кристаллу. При переходе во временную конфигурацию электронное состояние остается локализованным. Энергия барьера для каждого типа диффузии и временного события была оценена с помощью NEB (nudged elastic band), встроенного в VASP метода. Значения энергии барьера напрямую связаны с температурой переориентации дефекта в кристалле, т.е., чем выше значение энергии барьера, тем выше температура переориентации дефекта. Однако, диффузии дефекта через временную конфигурацию является двухстадийным процессом. Для этого процесса сначала необходим переход во временную конфигурацию с преодолением барьера в 0.18 эВ, а затем прыжок дефекта опять с преодолением барьера в 0.18 эВ. То есть необходимо выполнение первого события для реализации второго и плюс наличие достаточной энергии для преодоления барьеров.

В кристалле LaF_3 со структурой тиссонита в результате моделирования реализуется четыре возможные конфигурации АЛД. Первая конфигурация образуются на ионах фтора в подрешётке F1, разделенных плоскостью ионов лантана. Вторая конфигурация

образуется аналогично первой, только ионы фтора не разделяются плоскостью ионов лантана. Третья конфигурация реализуется между ионами фтора из подрешетки F1 и F2, а четвертая конфигурация реализуется между ионами фтора из подрешеток F1 и F3. В рамках молекулярной динамики первая и вторая конфигурация реализуются с наибольшей частотой. Установлены четыре возможных канала диффузии V_k центра по кристаллу LaF₃, которые представляют собой переходы между конфигурациями 1 и 2, 2 и 2, 2 и 3, 1 и 4, соответственно. При этом переходы 1 2 и 2 2 наблюдаются чаще, чем 2 3 и 1 4.

Иллюстрации, визуализация результатов:

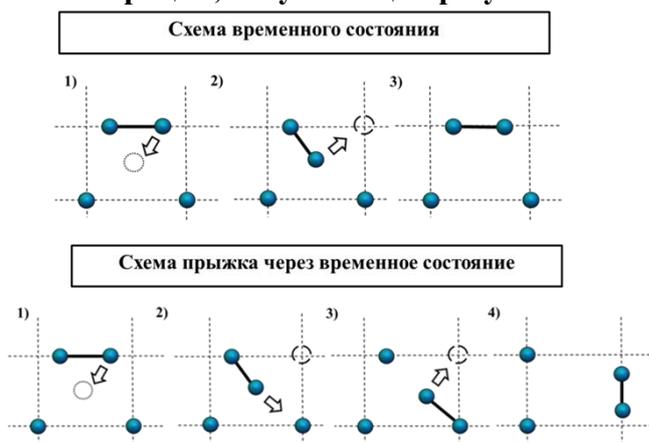


Рисунок 1 – Механизм перехода во временную конфигурацию как отдельного события, и как части диффузии V_k центра в BaF₂.

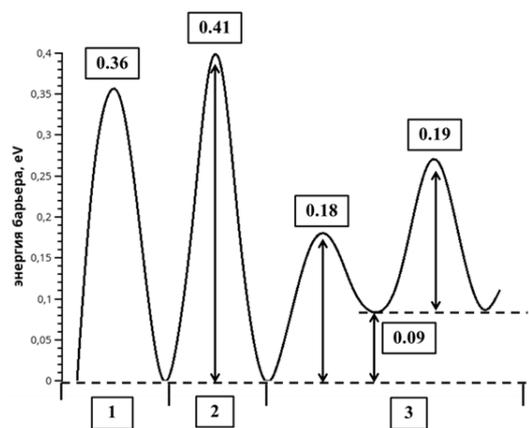


Рисунок 2 – Сравнительная энергетическая картина для трех типов миграции V_k-центра в кристалле BaF₂: 1 – диффузия вдоль оси дефекта, 2 – диффузия с реориентацией на 90°, 3 – диффузия через временную конфигурацию.

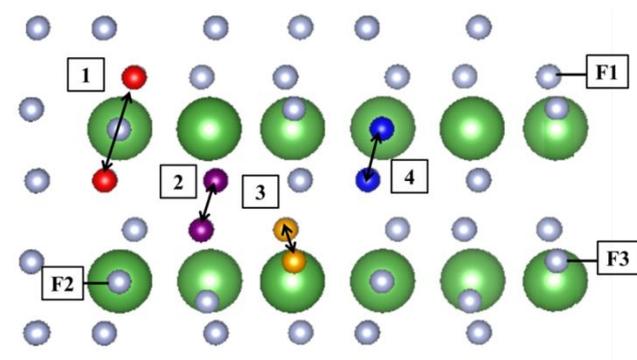
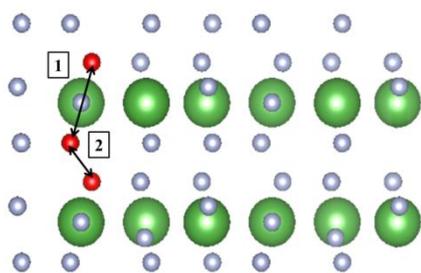
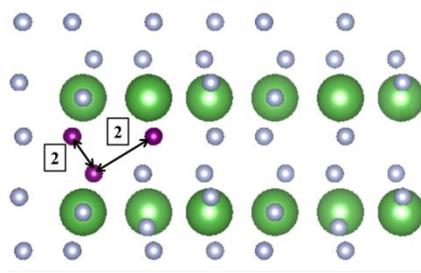


Рисунок 3 - Конфигурации V_k центра в кристалле LaF₃: 1 – между ионами фтора F1 подрешетки, между которыми располагается плоскость лантанов; 2 – между ионами фтора F1 подрешетки из соседних параллельных плоскостей, не разделенных ничем; 3 – между ионами фтора находящимися в F1 и F2 подрешетках; 4 – между ионами фтора находящимися в F1 и F3 подрешетках. F1, F2, F3 – показанные подрешетки ионов фтора в кристалле LaF₃.

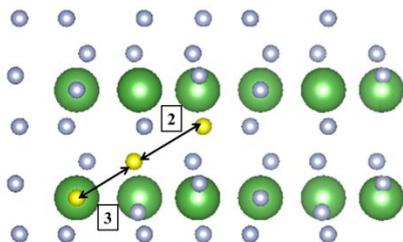
а)



б)



в)



г)

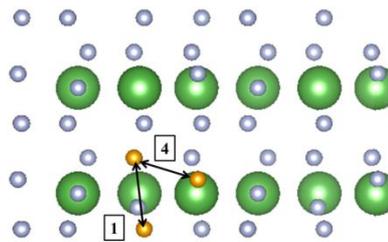


Рисунок 4 – Схемы возможных диффузий V_k -центра в кристалле LaF_3 : а) диффузия между конфигурациями 1 и 2; б) диффузия в рамках конфигурации 2; в) диффузия между конфигурациями 2 и 3; д) диффузия между конфигурациями 1 и 4.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Использование метода молекулярной динамики является ресурсозатратным, как по количеству необходимой памяти, так и по времени расчета. Поэтому использование кластера является необходимым для успешного достижения целей работы.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы:

1. Чуклина Н.Г., Мысовский А.С. Исследование автолокализованной дырки и экситона в кристалле фторида кальция методом молекулярной динамики из первых принципов // Известия РАН. Серия физическая. 2017 Т. 81, №10, С.1419-1422. DOI: 10.7868/S0367676517100234

2. Чуклина Н.Г., Мысовский А.С. Исследование методом молекулярной динамики из первых принципов автолокализованного экситона и дырки во фторидах // Современные направления развития геохимии: Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 60-летию Института геохимии СО РАН и 100-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона: Иркутск, 2017, с.172

3. Chuklina N., Mysovsky A. Ab initio molecular dynamics simulation of point defects in CaF_2 and LaF_3 crystal // 17th international conference on radiation physics and chemistry of condensed matter :Tomsk, 2016 P. 38

4. Chuklina N., Mysovsky A. Ab initio molecular dynamics study of self-trapped holes and excitons in fluoride crystals // The phosphor safari and the sixth international workshop on advanced spectroscopy and optical materials (PS-IWASON'17). Book of abstracts. 2017, P. 114.

Так же полученные результаты послужили основой для получения гранта в 2018г. РФФИ mol_a № 18-32-00471 «Исследование собственных дефектов и автолокализованного экситона в кристаллах RbF , BaF_2 , $BaFCl$, $KMgF_3$, методом молекулярной динамики из первых принципов».