

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

**Тема работы:**

Исследование автолокализованных электронных возбуждений в синтетических и природных минералах ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  и т.д.) методом молекулярной динамики.

**Состав коллектива:**

Чуклина Надежда Геннадьевна, м.н.с. лаб. №35.1 ИГХ СО РАН

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

**Аннотация:**

Используя метод молекулярной динамики (МД) в сочетании с теорией функционала плотности в приближении DFT+U были исследованы такие дефекты, как автолокализованная дырка ( $V_k$ -центр) и F-центр в кристаллах  $\text{SrF}_2$  и  $\text{LaF}_3$ . В кристалле фторида стронция были рассмотрены промежуточная конфигурация и возможные каналы диффузии  $V_k$ -центр по кристаллу. Для каждого возможного перехода была определена величина энергии активации, а так же показана взаимосвязь этой величины с галоген-галогенным расстоянием в ряду кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Для  $V_k$ -центра в кристалле  $\text{LaF}_3$  так же были определены четыре канала диффузии дефекта: переходы из 2 конфигурации во все остальные и переход из 1 в 1 конфигурацию. Типы диффузии с наибольшей вероятностью перехода реализуются в подрешётке F1. А для F-центра была проведена оценка наиболее энергетически выгодной конфигурации и анализ смещения ближайшего окружения дефекта.

**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:**

Кристаллы фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{LaF}_3$  получили широкое распространение в качестве материалов для сцинтилляторов и активных сред в лазерах в различных областях науки (например в качестве детекторов на ускорителях), медицине (СПЕКТ томография) и промышленности. Эти кристаллы отличаются шириной запрещенной зоны, показателем преломления и твёрдостью, поэтому они имеют широкое применение в оптике, особенно в области глубокого ультрафиолета. Оптические свойства кристаллов зависят от наличия дефектов в кристаллической решетке, в частности автолокализованной дырки (так называемого  $V_k$ -центра). Определение конфигураций  $V_k$ -центра и механизмов её диффузии по кристаллу имеют важное значение для понимания процессов переноса

заряда в таких кристаллах. Эти знания позволят более эффективно использовать исследуемые кристаллы в качестве сцинтилляторов.

Исследованию таких электронных возбуждений, как  $V_k$ -центр особенно в сцинтилляционных материалах, посвящено значительное количество работ. Для экспериментального исследования автолокализованных дырок в основном используются методы оптической спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термостимулированная люминесценция (ТСЛ), а для теоретического исследования применяются методы квантовой химии, в частности, гибридные функционалы плотности. Однако, применяемые теоретические методы не позволяют в полной мере исследовать динамику процесса диффузии  $V_k$ -центра по кристаллу [4,5].

Наиболее изученных сцинтилляторов являются кристаллы фторида кальция и фторида бария [1-3]. Однако, даже для так подробно изученных кристаллов до конца не определены механизмы диффузии и преобразования электронного возбуждения. А для других кристаллов, особенно с более сложной симметрией, подобных кристаллу  $LaF_3$  конфигурации автолокализованной дырки ( $V_k$ -центра), а так же механизмы диффузии дефектов по кристаллу изучены недостаточно.

[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)

[4] Ч.Б. Луцик, И.К. Витол, М.А. Эланго; Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах; Успехи физических наук. — 1977. — Vol. 122, no. 6. — Pp. 223–251.

[5] K.S. Song, Richard T. Williams; Alkaline earth fluorides; Self-Trapped Excitons. — Springer, 1996. — Pp. 96–122.

### **Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:**

Для определения равновесной конфигурации дефектов в кристалле и расчета электронной структуры периодической ячейки используем метод функционала плотности в базисе 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  $1 \times 1 \times 1$  ( $\Gamma$ -точка).

Однако, применение данного метода вызывает затруднение для корректного описания автолокализованного состояния во фторидных кристаллах. 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  $\frac{1}{2}$ . 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.

Для моделирования F-центра в структуре фторидного кристалла выбранный атом фтора удаляется из узла решётки. Суперъячейка имеет нулевой заряд и суммарный спин системы  $\frac{1}{2}$ . После удаления атома фтора конфигурация повторно оптимизируется.

### Полученные результаты:

В кристалле  $SrF_2$  как и в кристалле  $BaF_2$  было определено три возможных канала диффузии автолокализованной дырки: диффузия вдоль оси дефекта, диффузия с реориентацией на  $90^\circ$  и диффузия через временную конфигурацию. Временная конфигурация реализуется в результате выхода одного из ионов фтора в центр междоузлия, а затем возврата назад. Данный переход можно так же рассматривать как преобразование  $V_k$ -центра в H-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. Диффузии дефекта через временную конфигурацию является двухстадийным процессом. Для этого процесса в кристалле  $SrF_2$  сначала необходим переход во временную конфигурацию с преодолением барьера в 0.25 эВ, а затем прыжок дефекта опять с преодолением барьера в 0.16 эВ. То есть необходимо выполнение первого события для реализации второго и плюс наличие достаточной энергии для преодоления барьеров. Соотношение величин барьеров активации в ряду  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $BaF_2$  говорит о зависимости от галоген-галогенного расстояния (рис. 1).

При исследовании  $V_k$ -центра в кристалле  $LaF_3$  со структурой тисонита было определено четыре равновесных конфигурации автолокализованной дырки в кристалле (рис. 1): 1 – между ионами фтора F1 в одной плоскости; 2 – между ионами фтора F1 разделенных плоскостью лантанов; 3 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F2; 4 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F3. Кристаллические подрешетки фтора F1, F2 и F3 в кристалле  $LaF_3$  показаны на рисунке 1. Наиболее энергетически выгодной является 2 конфигурация. Так же было рассчитано значение среднего смещения окружения автолокализованной дырки (Табл.1).

Таблица 1. Значения среднего смещения ближайшего окружения автолокализованной дырки в кристалле  $LaF_3$ .

	Смещение
--	----------

	1	2	3
La	0.04	0.11	0.2
F	0.09	0.12	0.22

В результате моделирования молекулярной динамики автолокализованной дырки ( $V_k$ -центра) в кристаллах  $LaF_3$  наблюдалось четыре канала диффузии дефекта: переходы из 2 конфигурации во все остальные и переход из 1 в 1 конфигурацию. Наиболее низкой энергией активации обладает переход из 2 в 1 конфигурацию. Типы диффузии с наибольшей вероятностью перехода реализуются в подрешётке F1. Для всех возможных каналов диффузии были рассчитаны значения энергии активации (Табл.2).

Таблица 2. Возможные каналы диффузии и значения энергии активации диффузии автолокализованной дырки в кристалле  $LaF_3$ .

	$1 - F_{11}$	$2 - F_{1/1}$	$3 - F_{12}$	$4 - F_{13}$
$1 - F_{11}$	0.27 eV	0.15 eV	□	×
$2 - F_{1/1}$	0.17 eV	×	×	0.08 eV
$3 - F_{12}$	□	×	×	×
$4 - F_{13}$	×	0.22 eV	×	×

В кристалле  $LaF_3$  существует три возможных конфигурации F-центра, которые соответствуют трем неэквивалентным положениям иона фтора в кристалле. Для каждой конфигурации было рассчитано среднее значение смещения ближайшего окружения. А так же мы сравнили расчётную ширину запрещенной зоны и положение дырочного уровня относительно верха валентной зоны для каждой конфигурации F-центра (рис.4).

### Иллюстрации, визуализация результатов:

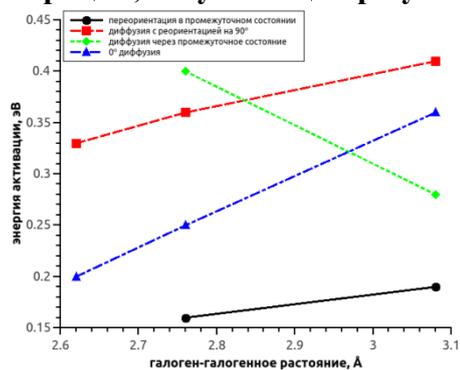


Рисунок 1 – Зависимость энергии активации различных диффузионных процессов от галоген-галогенного расстояния в кристаллах  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $BaF_2$ .

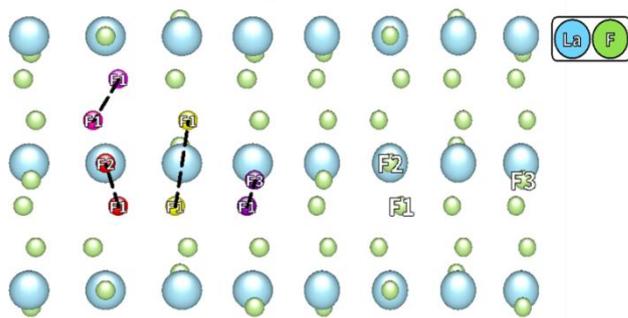


Рисунок 2 - Конфигурации автолокализованной дырки в кристалле LaF<sub>3</sub>: 1 – между ионами фтора F1 в одной плоскости; 2 – между ионами фтора F1 разделенных плоскостью лантанов; 3 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F2; 4 – между ионами фтора из подрешеток F1 и F3. Так же обозначены кристаллические подрешетки ионов фтора в кристалле LaF<sub>3</sub>, где F1 – ион фтора между плоскостями лантанов, F2 – ион фтора в плоскости с лантаном, F3 – ион фтора в плоскости с лантаном, но смещенный по оси z.

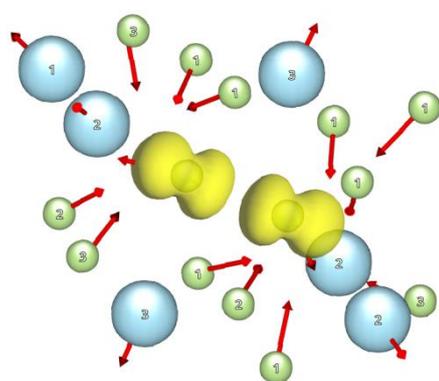
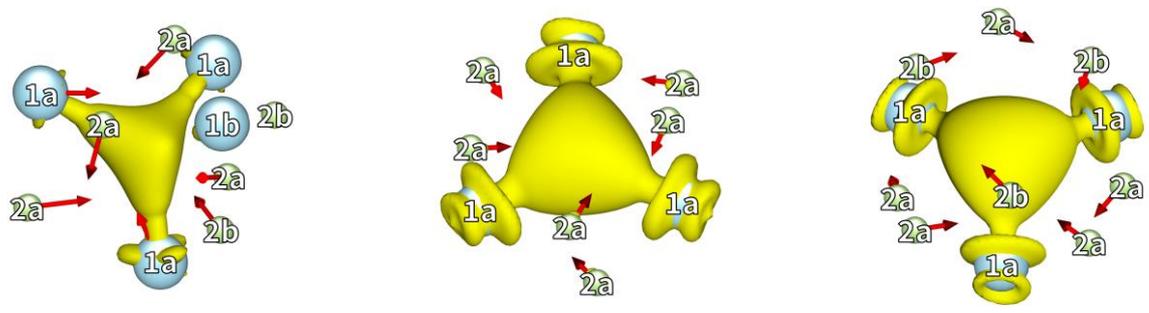


Рисунок 3 - Спиновая плотность  $V_k$ -центра с векторами смещения ближайшего окружения.



F – центр в F1 подрешетке      F – центр в F2 подрешетке      F – центр в F3 подрешетке

Рисунок 4 - Спиновая плотность F-центра с векторами смещения ближайшего окружения.

**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. N.Chuklina, A. Mysovsky. Theoretical study of self-trapped hole diffusion in CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> crystals // Radiation Measurements. — 2019. — Vol. 128. — P. 106135. DOI: 10.1016/j.radmeas.2019.106135

2. N. Chuklina, A. Mysovsky. Diffusion of a Self-Trapped Hole in a Barium Fluoride Crystal // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2019. — Vol. 83, №3. — Pp. 261–264. DOI: 10.3103/S1062873819030055

3. N. G.Chuklina, A. S.Mysovsky. The diffusion mechanism of self-trapped hole in BaF<sub>2</sub> crystal / A. S.Mysovsky N. G.Chuklina // Book of abstracts of 18th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (EFRE). — 2018.

4. N. Chuklina, A. Mysovsky. Ab initio Molecular Dynamics Study of Diffusion Mechanism of Self-trapped Holes in BaF<sub>2</sub> and LaF<sub>3</sub> Crystals// Book of abstracts of 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LumDeTr). — 2018.

5. N. Chuklina, A. Mysovsky. Ab initio Molecular Dynamics Study of Diffusion Mechanism of the Self-trapped Hole in LaF<sub>3</sub> Crystal // Book of abstracts of 20th International conference on Radiation Effects in Insulators (REI20). — 2019.

6. N. Chuklina, A. Mysovsky. Ab initio Molecular Dynamics Study of the Self-trapped Hole in LaF<sub>3</sub> Crystal // Book of abstracts of 15th International Conference on Scintillating Materials and their Applications (SCINT 2019). — 2019.

7. N. Chuklina, S. Piskunov, N. Popov, A. Mysovsky, A. Popov. Comparative quantum chemistry study of the F-center in lanthanum trifluoride // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms — 2020 — 474 — P. 57- 62. DOI:10.1016/j.nimb.2020.04.020

Грант (2018 - 2020г.) РФФИ mol\_a № 18-32-00471 «Исследование собственных дефектов и автолокализованного экситона в кристаллах RbF, BaF<sub>2</sub>, BaFCl, KMgF<sub>3</sub>, методом молекулярной динамики из первых принципов».