

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

Тема работы:

Исследование диполя в кристалле LaF_3 допированных ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} методами квантовой химии.

Состав коллектива:

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

Аннотация:

Определение механизма переноса энергии в кристалле является актуальной задачей не только с фундаментальной точки зрения, но и прикладной. Так как это напрямую влияет на характеристики кристалла, такие как световой выход и радиационная чувствительность. Наиболее эффективными для исследования процессов переноса энергии являются квантово-химические расчеты. Эти методы позволяют не только на основании экспериментальных данных воссоздавать геометрию кристалла, дефекта и его основных свойств, но и позволяет непосредственно наблюдать процессы, протекающие в кристалле при изменяющихся внешних параметрах (например, температура или давление). Поэтому используя теории функционала плотности (DFT) из первых принципов был исследован диполь в кристалле LaF_3 допированных ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Были определены наиболее энергетически выгодные конфигурации диполя и положение энергетического уровня в запрещенной зоне. Показано влияние примеси на геометрию и ширину запрещенной зоны исследуемого диполя и обсуждено в связи с этим влияние взаимодействия примеси и диполя на характеристики кристалла.

Актуальность:

Определение конфигураций диполя и механизма переноса энергии в кристаллах, особенно в кристаллах с примесями имеет большое влияние на их сцинтилляционные характеристики. Таким образом, полученные результаты обеспечат переход к новым сцинтилляционным средам или расширению сферы применения исследуемых кристаллов в качестве кристаллов-сцинтилляторов в таких областях как медицина (медицинские лазеры), физика (в качестве детекторов), системы безопасности и т.д.

Цели исследования:

С помощью методов квантовой химии определить равновесные конфигурации диполя в кристалле LaF_3 допированных ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . На основе полученных данных рассчитать значения энергии локализации и формирования дефекта в кристалле. И определить положение уровня дефекта в запрещенной зоне.

Современное состояние проблемы:

Трифториды редкоземельных элементов являются изоляторами с широкой запрещенной зоной, высокой ионной проводимостью, прозрачностью и т.д. В зависимости от ионного радиуса катиона, кристаллы имеют разную сингонию. Кристалл фторида лантана (LaF_3) являются типичными представителями лантаноидов с тригональной сингонией и структуру тисонита. Такая геометрия кристалла даёт три структурно неэквивалентных положения иона фтора [1]. Эта особенность кристаллической структуры в последствие

вливают не только на возможные конфигурации дефекта, но и на механизм переноса энергии по кристаллу.

Исследование структуры и свойств кристалла LaF_3 проводилось на протяжении продолжительного времени. Начиная с рентгеновских исследований [1-3], магнитооптических исследований [4], оптических исследований [5,6] и заканчивая многочисленными спектроскопическими исследованиями [7,8] и других. Исследование дефектов в этих кристаллах также проводилось с помощью экспериментальных методов, таких как электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Например, с помощью ЭПР были определены некоторые возможные конфигурации автолокализованной дырки в кристалле фторида лантана [9]. Данные ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показали, что основной перенос энергии в кристалле осуществляется только за счёт ионов, принадлежащих одной и той же подрешетке (подрешетке F1) [10]. Это также было подтверждено и в расчётных работах [11].

Несмотря на такое количество исследований рассматриваемых кристаллов до конца не определен механизм переноса энергии по кристаллу и влияние примесей на переходы между орбиталями в электронной структуре. Особенно это касается теоретических расчётов, которые помогли бы интерпретировать и дополнить имеющиеся экспериментальные данные.

[1] Maximov BORIS. Space group, crystal structure and twinning of lanthanum trifluoride / BORIS Maximov, HEINZ Schulz // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. — 1985. — Vol. 41, no. 2. — Pp. 88–91.

[2] Oftedal Ivar. Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden / Ivar Oftedal // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 1929. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 272–291.

[3] Schlyter Kurt. On the crystal structure of fluorides of the tysonite or LaF_3 type / Kurt Schlyter // *Arkiv For kemi*. — 1953. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 73–82.

[4] Van Vleck, J. H., & Hebb, M. H. (1934). On the Paramagnetic Rotation of Tysonite. *Physical Review*, 46(1), 17–32. doi:10.1103/physrev.46.17.

[5] Radzhabov, E. A., and A. V. Samborsky. "Divalent rare-earth ions in LaF_3 crystals." *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 81 (2017): 1058-1061.

[6] Samborsky, A. V., and E. A. Radzhabov. "Dielectric spectra of divalent rare-earth metal ions in LaF_3 crystals." In *AIP Conference Proceedings*, vol. 2392, no. 1, p. 020007. AIP Publishing LLC, 2021.

[7] Лундин АГ. Молекулярная диффузия и спектры ЯМР твердых тел / АГ Лундин, СП Габуда // *Физика тв. тела*. — 1968. — Vol. 10, no. 8. — Pp. 2516–2519.

[8] Afanasiev ML. The symmetry and basic structures of LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 and NdF_3 / ML Afanasiev, SP Habuda, AG Lundin // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. — 1972. — Vol. 28, no. 10. — Pp. 2903–2905.

[9] Thoma, E. D., H. Shields, Y. Zhang, B. C. McCollum, and R. T. Williams. "EPR and luminescence studies of LaF_3 and CeF_3 under X-ray and laser irradiation." *Journal of luminescence* 71, no. 2 (1997): 93-104.

[10] Jillings, Steven, Ekaterina Pechenkova, Elena Tomilovskaya, Ilya Rukavishnikov, Ben Jeurissen, Angelique Van Ombergen, Inna Nosikova et al. "Prolonged microgravity induces reversible and persistent changes on human cerebral connectivity." *Communications Biology* 6, no. 1 (2023): 46.

[11] Криворотов, В. Ф., и Г. С. Нуждов. "Внутричечечный потенциальный рельеф и размерные эффекты в решетке суперионного проводника LaF_3 ." *Журнал технической физики* 82, no. 12 (2012): 58-62.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:

Моделирование диполя проводилось с помощью программного комплекса VASP. Для расчётов использовалась теория функционала плотности (DFT) в локальном или обобщенном градиентном приближении (LDA и GGA) в сочетании с периодической ячейкой и ансамбля NVE.

Для моделирования диполя в кристалле фторида лантана легированного ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} необходимо один из ионов La^{3+} заменить на выбранный примесный ион. А для компенсации оставшегося в результате заряда рядом с ним создаем вакансию путем удаления иона на месте ближайшего к примеси фтора. Рассматривая конфигурация диполя необходимо учитывать особенность структуры кристалла фторида лантана, так как ион фтора в структуре кристалла имеет три уникальных ионных положения. Это дает нам дополнительные возможные конфигурации диполя.

Полученные результаты:

В кристалле фторида лантана легированном примесью для каждого варианта было определено четыре возможных конфигурации диполя. Возможные конфигурации были получены путем нахождения расстояния от иона примеси до ближайших к нему ионов фтора (рис.1). В результате были рассмотрены два положения ионов фтора принадлежащих подрешеткам F2 и F3 и два положения иона фтора принадлежащих подрешетки F1, но находящиеся на разном удалении от иона примеси. Два последних варианта были выбраны для последующей оценки влияния удаленности на стабильность и взаимозаменяемость данных конфигураций диполя. Так же было определено значение смещение ближайшего окружения под влиянием диполя (Табл. 1).

Таблица 1 – Значение смещение ближайшего окружения диполя в кристалле фторида лантана.

| Примесь | La | F(a) | F(b) | F | F(c) | F(d) |
|---------|-----|------|------|------|------|------|
| 0.06 | 0.1 | 0.13 | 0.2 | 0.22 | 0.24 | 0.35 |

Также для различных конфигураций была определён выигрыш в энергии при формировании диполя.

Таблица 2 – Значение выигрыша в энергии по сравнению с самой энергетически выгодной конфигурацией диполя в кристалле LaF_3 легированного ионов Ba^{2+} .

| Конфигурация диполя | F1 | F1(2) | F2 | F3 |
|-----------------------|------|-------|-----|----|
| Выигрыш в энергии, eV | 0.06 | 0.06 | 0.4 | 0 |

Наиболее стабильной и выгодной конфигурацией стала F3 и с минимальной разницей обе конфигурации F1. Что согласуется с расстоянием от примеси до рассматриваемых положений ионов фтора в его ближайшем окружении.

Иллюстрации, визуализация результатов:

Рисунок 1 — Расстояние от примеси в кристалле фторида лантана до ближайших ионов фтора.

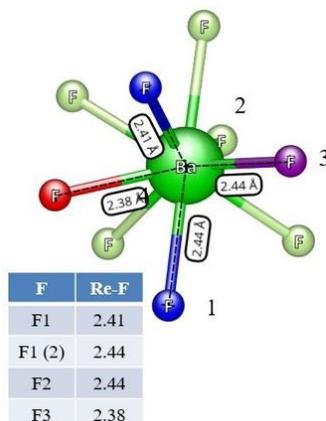
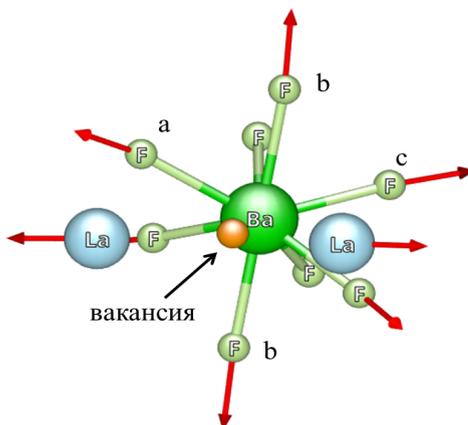


Рисунок 2 — Диполь в кристалле фторида лантана с векторами смещения ближайшего окружения под его воздействием.



Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Расчёты для данной работы 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: нет