

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Проект направлен на разработку научных основ создания новых эффективных оптических материалов и люминофоров на основе изоморфного ряда боратов и боратофосфатов, в структуре которых можно выделить положительно заряженные пористые каркасы, заполненные различными анионными группами. Такие бораты, открытые коллективом проекта при изучении фазовых равновесий в многокомпонентных борсодержащих системах, получили название боратов с «антицеолитной» структурой. Их отличительной особенностью является высокая изоморфная емкость. Каркасы способны вмещать анионные группы различного состава и симметрии. Степень заполнения каркаса анионными группами определяет дефектность кристалла (присутствие электронных и дырочных центров, экситонов) и влияет на оптические свойства, такие как, поглощение излучения в видимом и УФ-диапазоне, положение края поглощения, дихроизм, люминесценция, температура плавления и др. Изучаемые фазы проявляют как катионный, так и анионный изоморфизм, что является ключом для направленного изменения свойств и создания детекторов ионизирующего излучения, эффективных люминофоров для светодиодных оптоэлектронных устройств, апконверсионных преобразователей излучения, запоминающих люминофоров для медицинской рентгенографии.

2. Тема работы

Разработка новых эффективных оптических и люминесцентных материалов на основе изоморфного ряда боратов и боратофосфатов с «антицеолитной» структурой для применений в оптоэлектронике

3. Состав коллектива

1. Беккер Татьяна Борисовна, профессор РАН, д.г.-м.н., в.н.с. Институт Геологии Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, руководитель.
2. Инербаев Талгат Муратович, к.ф.-м.н., с.н.с. Институт Геологии Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, исполнитель.
3. Сагатов Нурсултан Ерболович, к.ф.-м.н., н.с., Институт Геологии Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, исполнитель.

4. Информация о гранте

РНФ № 24-19-00252 "Разработка новых эффективных оптических и люминесцентных материалов на основе изоморфного ряда боратов и боратофосфатов с «антицеолитной» структурой для применений в оптоэлектронике", 2024-2026гг.

5. Научное содержание работы

5.1 Постановка задачи

В настоящее время бораты являются не имеющими альтернативы кристаллическими средами для нелинейно-оптического преобразования лазерного излучения в область ближнего и вакуумного ультрафиолета, являются основными компонентами поляризационной оптики УФ диапазона. Связано это с удачным сочетанием свойств, а именно, широким диапазоном прозрачности, высоким порогом интенсивности разрушающего излучения, двулучепреломлением, приемлемыми значениями нелинейно-оптических коэффициентов. Примерами важнейших промышленно используемых кристаллов боратов являются бораты бария (β -BaB₂O₄) и лития (LiB₃O₅), после открытия которых поиск новых функциональных боратов непрерывно продолжается. Относительно новым активно развивающимся направлением является использование кристаллов боратов в качестве матриц для создания светодиодов белого цвета. Люминофоры на кристаллах боратов характеризуются высоким индексом цветопередачи, хорошей воспроизводимостью цвета, низкой коррелированной цветовой температурой.

5.2 Современное состояние проблемы

Решение задач обнаружения и измерения радиации становится все более актуальным в связи с возрастающей ее ролью в деятельности человека. К важнейшим задачам современной дозиметрии относятся контроль радиационной безопасности человека и окружающей среды, клиническая и технологическая дозиметрия, проблемы, связанные с захоронением радиоактивных отходов.

Одним из наиболее активно развивающихся направлений дозиметрии ионизирующих излучений является твердотельная термолюминесцентная дозиметрия. Метод основан на свойстве так называемых накопительных кристаллолюминофоров излучать свет при нагревании после предварительного возбуждения ионизирующим излучением. Свободные носители заряда, образующиеся под действием излучения, могут локализоваться в центрах захвата, меняя свое энергетическое состояние, и могут оставаться в этом состоянии длительное время после прекращения действия излучения. При передаче дополнительной энергии при нагреве эти центры могут возвращаться в исходное состояние, что сопровождается излучательной рекомбинацией. Количество испускаемых оптических квантов пропорционально поглощенной дозе ионизирующего излучения.

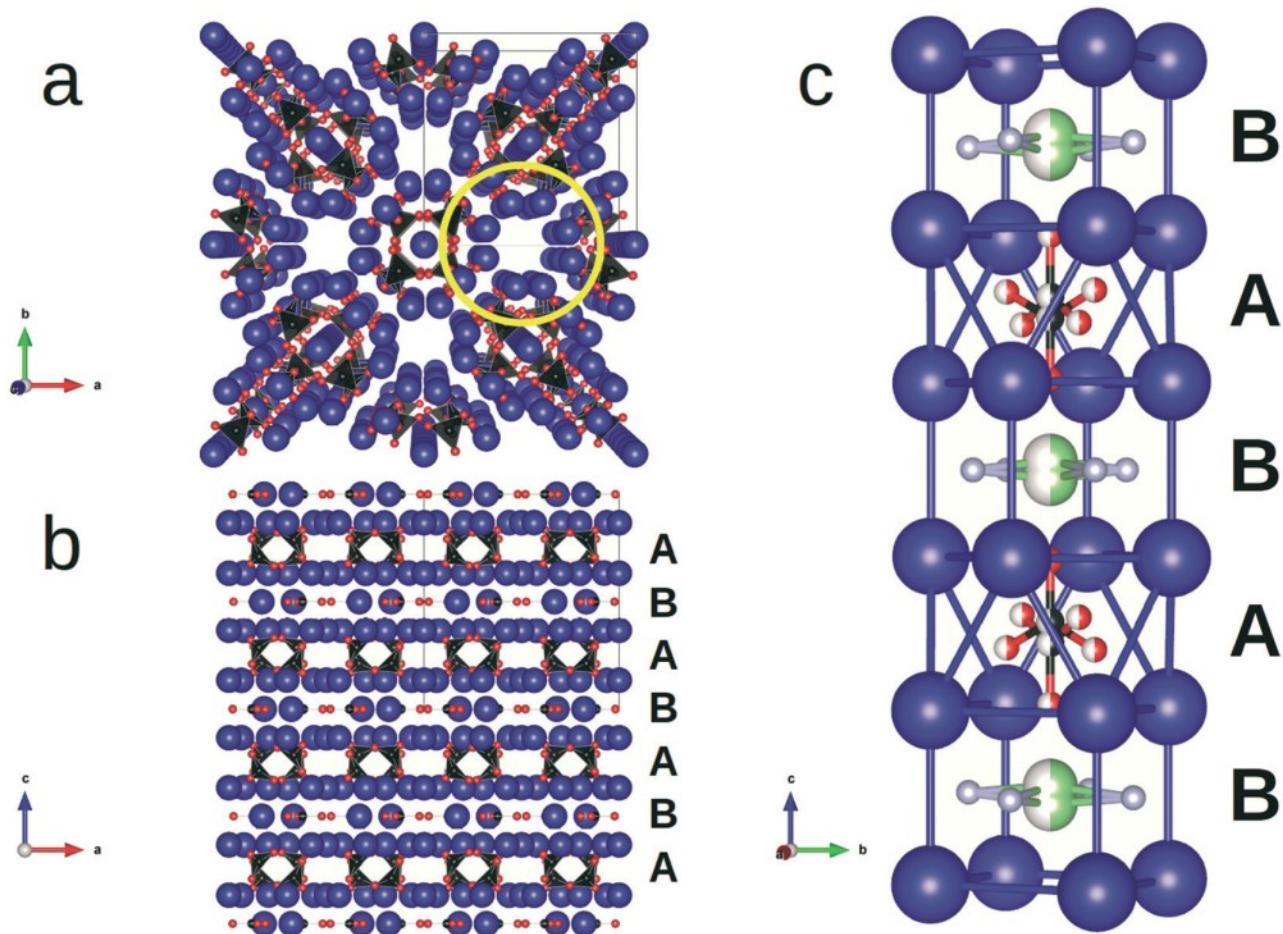


Рисунок 1 — (a) каркас $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$ в проекции вдоль оси c (выделен один из структурных каналов); (b) Каркас $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$, спроектированный вдоль оси b (последовательность «слоев» с параллельным (B-тип) и косым (A-тип) расположением $(\text{BO}_3)^{3-}$ треугольников); с — фрагмент структурного канала, заселенного неупорядоченными анионными группами $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{LiF}_4]^{3-}$. Атомы Ba, O, F и B показаны синим, красным, белым и черным цветом соответственно. Li показан светло-зеленым цветом.

Данный проект является продолжением работы за предыдущие 2 года. Научная новизна проекта заключается как в сочетании комплексных теоретико-экспериментальных кристаллохимических и физико-химических исследований боратов с прикладными задачами разработки новых функциональных материалов, так и в выборе самих объектов исследования — боратов с «антицеолитной» структурой, открытых коллективом проекта. Новым направлением отечественной науки, развивающимся коллективом проекта, является синтез и последующее изучение свойств боратов, полученных в условиях высоких давлений и температур. В отличие от ранее исследованных антицеолитных боратов здесь исследуются

боратофосфаты – кристаллы с частичным включением $(\text{PO}_4)^{3-}$ комплексов, в которых ожидается усиление фотолюминисценции.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Электронная структура с учетом кулоновского, корреляционного и обменного электрон-электронных взаимодействий и взаимодействия электронов с ионами вычисляется с помощью теории функционала плотности (DFT) путем самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма, реализованного в пакете Vienna Ab initio Simulation Program (VASP). [1,2] В этой работе использовались обменно-корреляционный функционал Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [3] и гибридный функционал Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06). [4] Параметр смешения, определяющий величину точного обмена Хартри-Фока, был выбран равным 0.25. Этот выбор хорошо описывает ширину запрещенной зоны кристаллов фторидбората.[5] Расчеты проводились с использованием формализма проецированных присоединенных волн (PAW), который был разработан с использованием концепции псевдопотенциалов в базисе плоских волн, предоставленной VASP.[6] Расчеты электронной структуры основного состояния, выполненные с использованием функционала HSE06, дали более точные значения ширины запрещенной зоны по сравнению с использованием PBE. Однако, поскольку при использовании функционала HSE06 и PBE наблюдаются одни и те же тенденции, мы предпочитаем PBE, учитывая его низкую вычислительную стоимость. Для адиабатических молекулярно-динамических расчетов модели с оптимизированной геометрией нагревались до 77, 300 или 1000 К с помощью термостата Нозье-Гувера с повторным масштабированием скорости. Затем генерировались микроканонические траектории длительностью 1 пс с использованием алгоритма Верле [7] с временным шагом 1 фс. Расчеты плотности фононных состояний проводились путем расчета фурье-образа автокорреляционной функции скорости при заданной температуре.

1. Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* 1999, 59 (3), 1758–1775.
2. Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* 1996, 54 (16), 11169–11186.
3. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78 (7), 1396–1396
4. Kruckau, A. V.; Vydrov, O. A.; Izmaylov, A. F.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* 2006, 125 (22), 224106.
5. Bekker, T. B.; Inerbaev, T. M.; Yelisseyev, A. P.; Solntsev, V. P.; Rashchenko, S. V.; Davydov, A. V.; Shatskiy, A. F.; Litasov, K. D. *Inorg. Chem.* 2020, 59 (18), 13598–13606.
6. Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* 1994, 50 (24), 17953–17979.
7. Verlet, L. *Phys. Rev.* 1967, 159 (1), 98–103.

5.4. Полученные результаты

Для моделирования боратфосфатов были рассмотрены различные способы внедрения $(\text{PO}_4)^{3-}$ групп в решетку. Были рассмотрены случаи замены $(\text{BO}_3)^{3-} \rightarrow (\text{PO}_4)^{3-}$ и $(\text{LiF}_4)^{3-} \rightarrow (\text{PO}_4)^{3-}$. Для $(\text{BO}_3)^{3-}$ групп были рассмотрены варианты замены как в полостях типа антикуб, так и каракасных групп. В результате обнаружено, что наиболее энегетически выгодным случаем является замена $(\text{LiF}_4)^{3-}$ комплексов в полостях типа куб. Сравнение с экспериментальными данными показало, что в синтезированных образцах только в 10% полостей происходит замена ионов на $(\text{PO}_4)^{3-}$. Поскольку улучшение фотолюминисцентных свойств ожидается при максимально большой степени внедрения фосфатных групп, теоретически были исследованы структуры, где все $(\text{LiF}_4)^{3-}$ комплексы замещены на $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Прежде всего исследовалась сама возможность существования таких соединений. Для этой цели были проведены исследования по моделированию механической, динамической и термической стабильности боратфосфатов. Механическая стабильность подразумевает положительную определенность матрицы упругих модулей кристаллической решетки. Результаты расчеты упругих модулей C_{ij} приведены в Уравнении (1).

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 85.2 & 66.3 & 41.6 & 0 & 0 & 0 \\ 91.9 & 43.3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 92.9 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 22.6 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 22.4 & 0 & 0 \\ & & & & 33.9 & \end{pmatrix} \quad (1)$$

Данная матрица является положительно определенной, что означает механическую стабильность боратофосфата.

Для того, чтобы доказать динамическую стабильность были проведены расчеты фононных спектров при комнатной температуре, а также при температуре 1000 К. Результаты расчетов приведены на Рисунке 1. Получено, что при температурах 300 и 1000 К фононные спектры боратофосфатов не содержат отрицательных частот, что означает динамическую и термическую стабильность боратофосфатных антицеолитов.

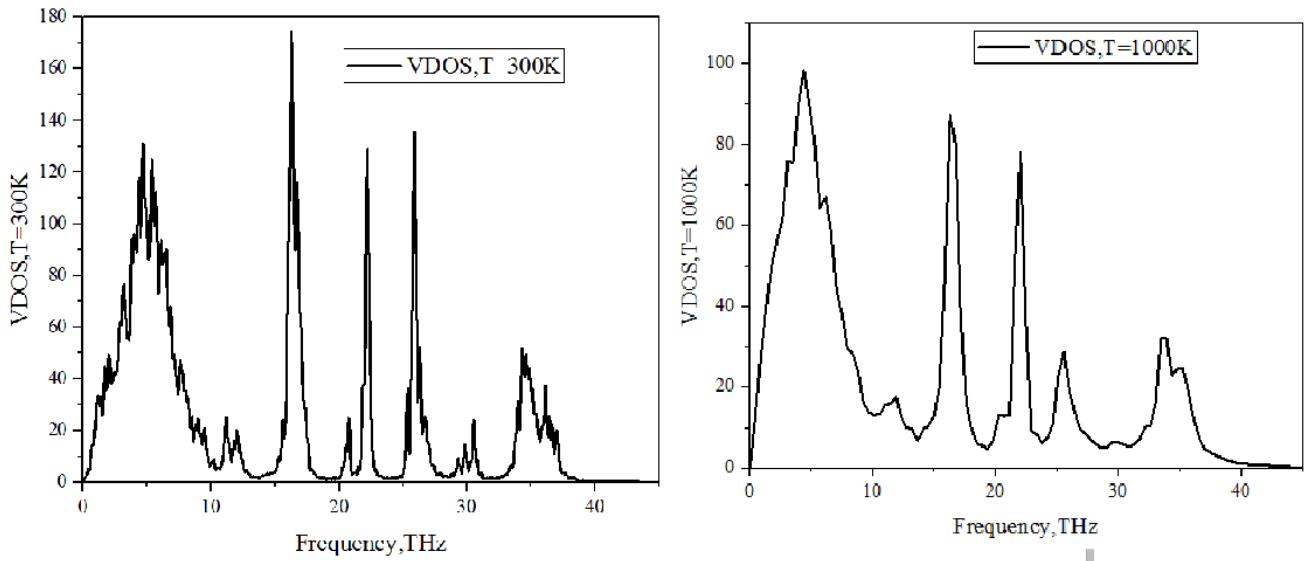


Рисунок 1. Плотность фононных состояний боратофосфатного антицеолита при $T=300\text{K}$ и $T=1000\text{K}$.

Для было проведено сравнение оптического спектра поглощения боратофосфата с ранее исследованными кристаллами с группами $(\text{LiF}_4)^{3-}$ в полостях типа куб. Результат был получен для статичных решеток, оптимизированных с использованием функционала. Далее расчет электронной структуры проведен при помощи гибридного функционала HSE06, который ранее показал хорошее согласие полученных с его помощью результатов с экспериментальными данными. В результате получено, что включение в структуру $(\text{PO}_4)^{3-}$ групп сдвигает порог оптического поглощения в красную область примерно на 0.3 эВ и заметно усиливает оптическое поглощение. (Рисунок 2)

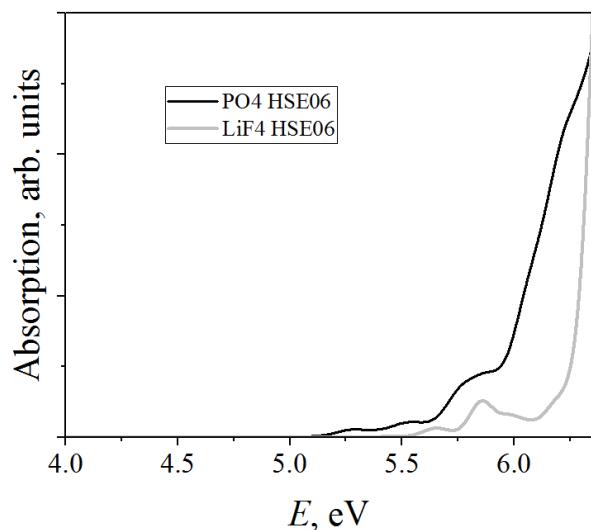


Рисунок 2. Спектры оптического поглощения боратофосфатов, полученных заменой $(\text{LiF}_4)^{3-} \rightarrow (\text{PO}_4)^{3-}$, и изначальной структуры антицеолита с $(\text{LiF}_4)^{3-}$ комплексами в кубических полостях, рассчитанные для статичных решеток с помощью гибридного функционала HSE06.

Также было проведено моделирования влияния температуры на оптические свойства антицеолитных боратов и боратофосфатов. Расчеты проведены при помощи функционала PBE вдоль молекулярнодинамической траектории, длительностью 500 фс. Использование более точного гибридного функционала здесь затруднительно в силу его вычислительной дороговизны. Полученные результаты приведены на Рисунке 3, где приведены данные для $T=0$ К(статичные решетки), и $T=77$ К и $T=7300$ К. Видно, что по мере увеличения температуры происходит сдвиг порога оптического поглощения в красную область, а также увеличение интенсивности оптического поглощения.

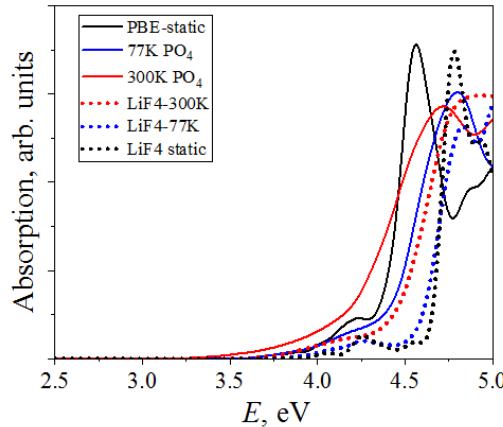


Рисунок 3. Спектры оптического поглощения антицеолитного бората (LiF_4) и боратофосфата (PO_4) при различных температурах.

Причины красного сдвига и усиления оптического поглощения кроются в особенностях электронной структуры кристаллов при сдвиге атомов из положений равновесия при термическом движении. Рост температуры приводит к сильным колебаниям энергий Кон-Шэмовских орбиталей, что приводит к сужению ширины запрещенной зоны и, соответственно, красному сдвигу в пороге оптического поглощения. Усиление оптического поглощения связано с тем, что в результате движения атомов матричные элементы оператора дипольного момента также флукутируют. В результате может происходить увеличение величин сил осцилляторов на некоторых участках молекулярнодинамической траектории. Это связано с изменением точечной симметрии кристаллов, вызванной термическим движением атомов. Данный эффект проиллюстрирован на Рисунке 4 для HO-LU перехода (HO – высший занятый, LU – низший незанятый электронные уровни кристалла). Разность энергии между рассмотренными уровнями уменьшается по мере роста температуры, причем для боратофосфатов это происходит сильнее и с большей амплитудой флюктуаций. Силы осцилляторов для статичных решеток исчезающе малы, так что оптический переход практически является темным. Термическое движение атомов приводит к увеличению величин сил осцилляторов, причем эффект для боратофосфатов также проявляется сильнее. Для электронных переходов между другиму уровнями картина аналогична.

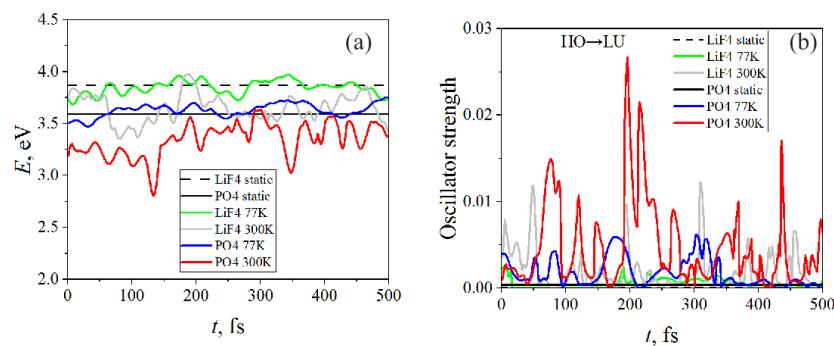


Рисунок 4. (а) Флуктуации разности энергии между низшим незанятым и высшим занятым уровнями энергии антицеолитного бората (LiF_4) и боратофосфата (PO_4) и (б) изменение сил осцилляторов вдоль молекулярнодинамических траекторий при различных температурах.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудование ИВЦ НГУ является значимой частью всей работы, поскольку, во-первых, позволяет интерпретировать экспериментальные данные. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров с этой точки зрения является обязательным условием, поскольку поскольку первопринципные расчеты для систем, содержащих порядка 100 атомов на персональных компьютерах провести невозможно. Использование параллельных вычислений позволяет значительно ускорить процесс моделирования.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. T. M. Inerbaev, N.E. Sagatov, and T. B. Bekker Tuning and understanding optical behavior in antizelite borates: The critical role of lattice dynamics // *Physica Scripta*, 2025, Vol. 100, №12, 125957 (Импакт-фактор: 2.6). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ae2dd6>