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 выходи 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 в приближении DFT+U 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 исследуемого диполя на ближайшее окружение в кристалле и запрещенную зону, а также 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 применению 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 квантово-химических расчётов:

- определить равновесные конфигурации диполя в кристалле LaF_3, допированном ионами Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+};
- определить влияние примеси на геометрию кристалла;
- определить положение уровня дефекта в запрещённой зоне.

Современное состояние проблемы:

Введение двухвалентных ионов щелочноземельных металлов, таких как Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}, в кристаллы фторида лантана (LaF_3) генерирует локализованные диполи, что приводит к изменению структурных, диэлектрических и оптических свойств кристалла [1, 2]. LaF_3 — это материал с гексагональной структурой, и его легирование этими ионами имеет решающее значение для различных применений, включая оптоэлектронные устройства и твердотельные люминесцентные системы. Различные ионные радиусы и электронные конфигурации Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} (на основе типичных ионных радиусов для 6-координации)

приводят к различным эффектам в кристаллической решетке и природе индуцированных диполей. Например, эти двухвалентные ионы замещают La^{3+} в LaF_3, создавая компенсирующие заряд вакансии фтора и связанные с ними диполи.

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 [3]. Эта особенность кристаллической структуры в последствие влияют не только на возможные конфигурации дефекта, но и на механизм переноса энергии по кристаллу.

Исследование структуры и свойств кристалла LaF_3 проводились на протяжение продолжительного времени. Начиная с рентгеновских исследований [3-5], магнитооптических исследований [6], оптических исследований [7,8] и заканчивая многочисленными спектроскопическими исследованиями [9,10] и других. Исследование дефектов в этих кристаллах также проводились 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 [11]. Данные ядерного магнитного резонанса (ЯМР) показали, что основной перенос энергии в кристалле осуществляется только за счёт ионов, принадлежащих одной и той же подрешетки (подрешетке F1) [12, 14, 15]. Эти экспериментальные данные были подтверждены в расчётных работах [13].

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] Radzhabov E. A., Samborsky A. V. Divalent rare-earth ions in LaF3 crystals //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2017. – Т. 81. – №. 9. – С. 1058-1061.

[2] Chen D. et al. Phase transition from hexagonal LnF 3 (Ln= La, Ce, Pr) to cubic Ln 0.8 M 0.2 F 2.8 (M= Ca, Sr, Ba) nanocrystals with enhanced upconversion induced by alkaline-earth doping //Chemical Communications. – 2011. – Т. 47. – №. 9. – С. 2601-2603.

[3] 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.

[4] 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.

[5] Schlyter Kurt. On the crystal structure of fluorides of the tysonite or LaF3 type / Kurt Schlyter // Arkiv For kemi. — 1953. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 73–82.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Samborsky, A. V., and E. A. Radzhabov. "Dielectric spectra of divalent rare-earth metal ions in LaF3 crystals." In AIP Conference Proceedings, vol. 2392, no. 1, p. 020007. AIP Publishing LLC, 2021.

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

[10] Afanasiev ML. The symmetry and basic structures of LaF3, CeF3, PrF3 and NdF3 / ML Afanasiev, SP Habuda, AG Lundin // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1972. — Vol. 28, no. 10.— Pp. 2903–2905.

[11] Thoma, E. D., H. Shields, Y. Zhang, B. C. McCollum, and R. T. Williams. "EPR and luminescence studies of LaF3 and CeF3 under X-ray and laser irradiation." Journal of luminescence 71, no. 2 (1997): 93-104.

[12] 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.
[13] Криворотов, В. Ф., и Г. С. Нуждов. "Внутриячеечный потенциальный рельеф и размерные эффекты в решетке суперионного проводника LaF_3." Журнал технической физики 82, no. 12 (2012): 58-62.
[14] Radzhabov E. A., Samborsky A. V. Divalent rare-earth ions in LaF3 crystals //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2017. – Т. 81. – №. 9. – С. 1058-1061.
[15] Chen D. et al. Phase transition from hexagonal LnF 3 (Ln= La, Ce, Pr) to cubic Ln 0.8 M 0.2 F 2.8 (M= Ca, Sr, Ba) nanocrystals with enhanced upconversion induced by alkaline-earth doping //Chemical Communications. – 2011. – Т. 47. – №. 9. – С. 2601-2603.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:

Моделирование диполя проводилось с помощью программного комплекса VASP. Для расчётов использовалась теория функционала плотности в приближении DFT+U 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 создаём вакансию путём 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 даёт нам дополнительные возможные конфигурации диполя.

Полученные результаты:

Диполь в кристалле фторида лантана в расчётной модели формируется за счёт замены одного из ионов лантана щелочно-земельным ионом (Ca, Sr или Ba) и компенсируется анионной вакансией, созданного за счёт удаления иона фтора рядом с примесью. Учитывая особенности кристаллической структуры фторида лантана (три уникальных положения иона фтора в структуре и удалённость от примесного иона) были предложены четыре возможных конфигурации диполя для каждой примеси. Первая и вторая конфигурации образуются за счёт анионной вакансии в подрешетке F1 с разницей только в расстоянии до примеси. Третья конфигурация с анионной вакансией в положении подрешетки F2. И четвёртая конфигурация это диполь с анионной вакансией в положении подрешетки F3.

Был оценён вклад каждой примеси в плотность состояния кристалла фторида лантана (рис. 2) и оценено влияние диполя на ближайшее окружение в кристалле (рис.1, табл.1). Смещение ближайшего окружения можно было распределить на подгруппы по значению смещения. При сравнение влияния каждого типа диполя на значение смещения каждой группы атомов ближайшего окружения можно заметить прямую зависимость с размером

атома примеси. При оценке выигрыша в энергии различных конфигураций диполя, наиболее выгодные 1 и 2 конфигурации.

Таблица 1 - Значения смещения ближайшего окружения диполя в кристалле LaF3

Ca	La	F(a)	F(b)	F(c)	F(d)
0.39	0.14	0.66	0.16	0.3	0.1
Sr	La	F(a)	F(b)	F(c)	F(d)
0.26	0.8	0.19	0.17	0.2	0.1
Ba	La	F(a)	F(b)	F(c)	F(d)
0.15	0.9	0.13	0.2	0.12	0

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 — Смещение ближайшего окружения диполя в кристалле LaF_3.

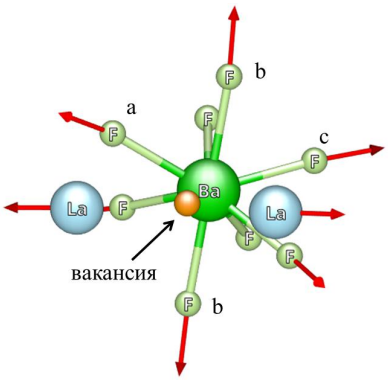
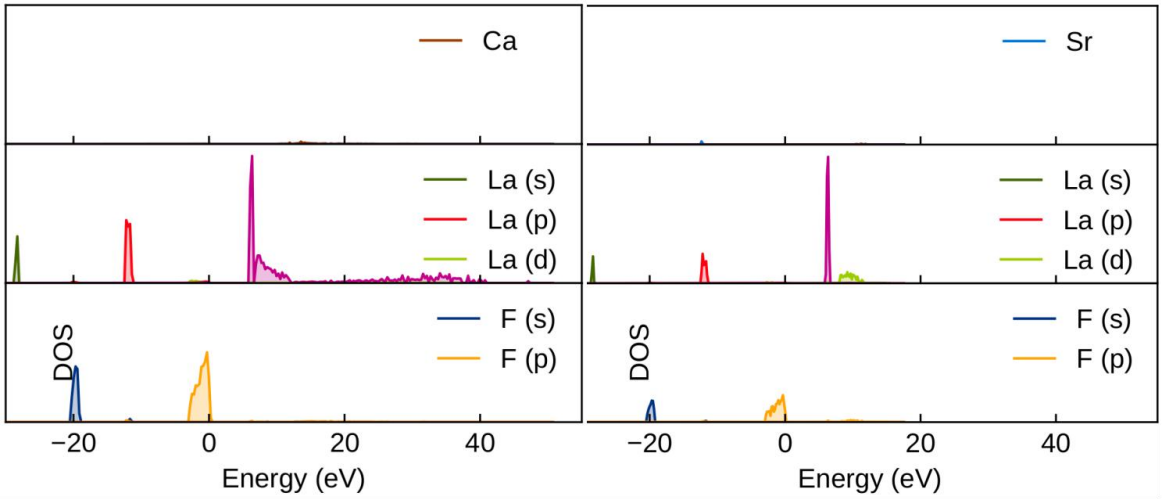


Рисунок 2 — Рассчитанная плотность состояния кристалла фторида лантана с диполем включающем ион Ca и ион Sr.



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