

УДК 535.34

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО САМАРИЯ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛАНТАНА

© 2017 г. Н. В. Попов^{1,2*}, А. С. Мысовский^{1,2}, Н. Г. Чуклина^{1,2}, Е. А. Раджабов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Иркутский национальный исследовательский технический университет”

*E-mail: brodiaga38@gmail.com

Представлены результаты теоретического исследования электронной структуры примесного редкоземельного дефекта Sm^{2+} в кристалле LaF_3 . Электронные энергетические уровни редкоземельного примесного дефекта и переходы между ними были исследованы с помощью многодетерминантного метода CASSCF/CASPT2. Полученный в результате расчётов спектр поглощения согласуется с экспериментальными данными. На основе нашей модели можно однозначно сказать, что в качестве зарядового компенсатора двухвалентного иона выступает вакансия в анионной подрешётке.

DOI: 10.7868/S0367676517090198

ВВЕДЕНИЕ

Электронная структура редкоземельных трехвалентных дефектов в кристаллах фторида лантана подробно исследована теоретическими и экспериментальными методами [1–3]. Двухвалентные редкоземельные ионы в кристалле фторида лантана изучены гораздо хуже. Слабую зеленоватую окраску некоторых выращенных кристаллов $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3$ связывали с преобразованием небольшой части Sm^{3+} в Sm^{2+} [4]. О возможности образования дефектов Sm^{2+} в LaF_3 можно также судить по наличию таких двухвалентных центров в родственных к LaF_3 кристаллах: LaCl_3 , LaBr_3 [5]. Так как Sm^{2+} заменяет трёхвалентный атом в катионной подрешётке, можно предположить, что в качестве зарядового компенсатора выступает ближайшая к дефекту анионная вакансия.

В экспериментальной работе [6] были исследованы оптические спектры и электропроводимость кристаллов LaF_3 , активированных ионами Sm^{2+} . Было показано, что ряд полос в спектре свечения 560–620 нм, 650–690 нм и 680–770 нм, измеренных при температуре 7.9 К, обусловлены переходами с уровней 5D_2 , 5D_1 , 5D_0 на уровни 7F_j иона Sm^{2+} . В пользу наличия анионной вакансии выступает факт присутствия линейной зависимости электрической ионной проводимости кристаллов от величины полос поглощения Sm^{2+} , связанных с движением вакансий. Оптический спектр поглощения, представленный в данной работе, содержит длинноволновую полосу при 600 нм, которая отсутствует в спектрах возбуждения. Авторы

интерпретируют её как переход с основного состояния редкоземельного дефекта на $1s$ -уровень вакансии.

Является установленным фактом [7], что вакансии создаёт уровни в запрещённой зоне кристалла. Под переходом на уровень вакансии в данной системе подразумевается захват электрона вакансией с образованием F -центра. Захватившая таким образом электрон вакансия ведёт себя как водородоподобный атом; её основное состояние, на которое переходит электрон с редкоземельного дефекта, описывается водородоподобными волновыми функциями.

Целью данной работы является моделирование электронной структуры системы редкоземельный дефект Sm^{2+} -вакансия в кристалле LaF_3 .

ОБЩАЯ МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для подтверждения гипотезы о природе зарядового компенсатора из работы [6] мы предприняли ряд квантово-химических расчётов. Их условно можно разделить на две части: расчёт структуры (геометрии) и точный расчёт энергетических уровней дефекта. Под расчётом геометрии следует понимать поиск таких структурных параметров системы, которые обеспечивают локальный минимум полной энергии системы.

Расчёт геометрии производился двумя методами: методом квантового кластера в непериодическом приближении и методом периодической теории функционала плотности. Мы использовали

два разных метода для расчёта геометрии дефекта и механизма зарядовой компенсации, исходя из следующих соображений: окружение дефекта должно поляризоваться в одинаковом направлении для всех используемых методов, допускаются лишь различия в амплитудах смещения. С полученной структурой дефекта и его окружения мы проведём точный расчёт энергетических уровней с применением многодетерминантного метода с учётом динамической корреляции и релятивистских поправок.

ПРИРОДА ЗАРЯДОВОГО КОМПЕНСАТОРА

Для сохранения электрической нейтральности кристалла LaF_3 при образовании дефекта Sm^{2+} в катионной подрешётке кристалла LaF_3 ему необходим зарядовый компенсатор. Самый простой возможный механизм для этого – образование вакансии в подрешётке F^- . В зависимости от того, какой пространственной группе принадлежит кристалл LaF_3 , возможно несколько положений вакансий в анионной подрешётке (рис. 1). Для структуры тисонита выделяют три уникальных положения фтора: между плоскостями лантана (F1), в плоскости с лантаном (F2), слегка смещённый фтор из плоскости с лантаном (F3). В гексагональной сингонии F2 и F3 являются эквивалентными. В своей работе мы рассматриваем только структуру тисонита.

Метод квантового кластера

В данном методе мы разбиваем нашу модель на несколько областей, которые описываются разными способами: квантовый кластер, описываемый

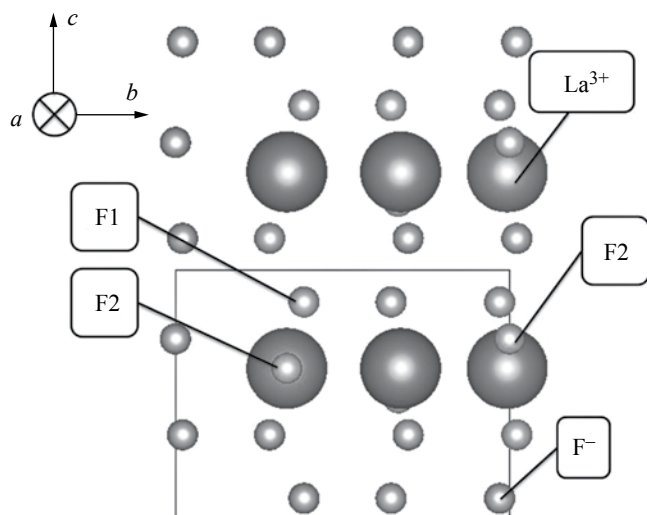


Рис. 1. Положение узлов фтора в кристалле LaF_3 (кристаллическая ось a «смотрит на нас») со структурой тисонита: F1 – между плоскостями, F2 – в плоскости с лантаном, F3 – как F2, только смещённый по оси c .

квантово-химически; интерфейсный регион, описываемый с помощью псевдопотенциалов, и классический регион, описываемый классическими парными потенциалами. Такой подход позволяет нам моделировать локальное окружение примесного дефекта с учётом поляризации окружения. Данный метод был уже апробирован нами при расчёте собственных и примесных дефектов во фторидных кристаллах [7, 8].

Для оптимизации структуры дефекта мы использовали квантовый кластер $\text{SmLa}_{12}\text{F}_{40}$, диффузный двухэкспоненциальный базисный набор был использован для всех атомов квантового кластера: Sm [9], La [10], F [11]. Для интерфейсных атомов использовался псевдопотенциал: La, F [12]. Вычисления производились в программном пакете PC Gamess Firefly [13].

Метод теории функционала плотности для периодических систем

Для моделирования точечного дефекта мы использовали метод суперъячейки: приведённая или элементарная ячейка повторяется вдоль своих векторов трансляции определённое количество раз. Таким образом, мы получаем новую увеличенную ячейку с новым кристаллическим базисом. Для моделирования простейшей точечной вакансии мы можем построить суперъячейку из исходных ячеек кристалла, в одной из которых будет содержаться дефект. В данном случае важно проверять сходимость системы и отсутствие воздействия образа ячейки с дефектом на сам моделируемый дефект.

Для моделирования системы Sm^{2+} -анионная вакансия мы построили суперъячейку $3 \times 3 \times 2$, состоящую из 143 атомов (36 атомов лантана, 107 атомов фтора). Расчёт производился в приближении локальной плотности [14] с помощью функционала PBE [15] в программе VASP [16] с использованием встроенного набора стандартных псевдопотенциалов.

Результаты моделирования зарядового компенсатора

По результатам проведённых расчётов было получено: вакансия F2 выгоднее по энергии, чем F1, на 0.25 эВ и, чем F3, на 0.44 эВ по результатам моделирования методом квантового кластера и F1 на 0.35 эВ и F3 на 0.55 эВ при использовании теории функционала плотности в периодическом приближении. Оба метода показывают одинаковое направление смещения ближайших атомов, окружающих вакансию, отличаются лишь амплитуды смещений, средняя разница которых между двумя видами расчётов равна 0.25 Å. Симметрия полученного дефекта на основе анализа структурных параметров ближайшего окружения – C_{2v} , изображена на рис. 2.

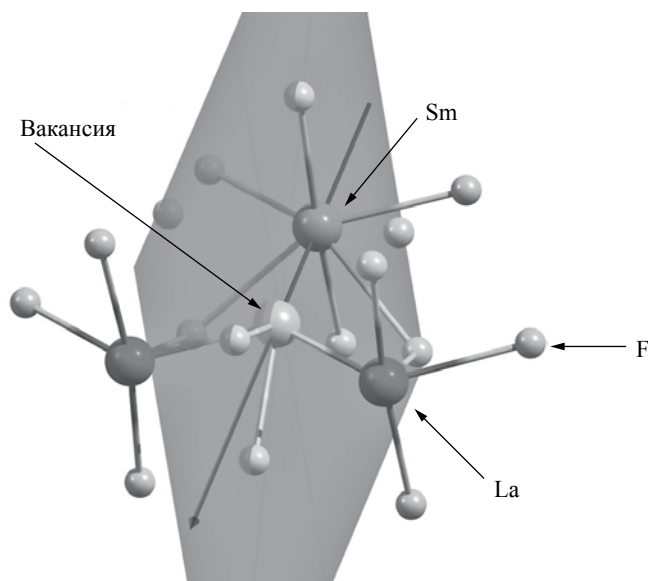


Рис. 2. Квантовый кластер $\text{SmLa}_2\text{F}_{13}$ имеющий симметрию C_{2v} . На рисунке изображена соответствующая ось вращения 2-го порядка и вертикальная плоскость отражения.

Основное электронное редкоземельного дефекта состояние в обоих случаях — $4f^6$ с максимальной для данного количества электронов мультиплетностью $S = 7$. Мы также получили, что состояния с другой мультиплетностью изначально имеют большую энергию, для них оптимизация геометрии не проводилась.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ДЕФЕКТА

Расчёт возбуждённых электронных состояний производился методом CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*) [17] с усреднением по состояниям в программе Molcas [18]. На основе большого кластера $\text{SmLa}_{12}\text{F}_{40}$, который мы использовали для оптимизации геометрии, был выделен кластер меньшего размера — $\text{SmLa}_2\text{F}_{14}$.

Для описания электронной структуры вакансии мы добавили $1s$ -базисную функцию на её предполагаемое место локализации. Это необходимо для того, чтобы избежать достройки $1s$ -уровней вакансии из $5d$ -функций Sm^{2+} и окружающих вакансию La^{3+} .

Учёт корреляционных поправок производился по методу CASPT2 (*Complete Active Space Second Order Perturbation Theory*) [19]. Спин-орбитальные состояния строятся в базисе спин-свободных состояний с применением одноэлектронного гамильтониана спин-орбитального взаимодействия с помощью метода взаимодействия состояний

ограниченного активного пространства [20] (*RASSI – Restrictive Active Space State Interaction*). Данный метод позволяет рассчитать матричные элементы операторов между разными представлениями многоэлектронной волновой функции, а не только в представлении ограниченного активного пространства.

В качестве базиса атомов квантового кластера использовались: Sm [21], La [21], F [22], в качестве псевдопотенциалов на интерфейсных атомах использовались: La [23], F [24].

Энергетические уровни

На основе полученной геометрии дефекта и его окружения мы произвели расчёт возбуждённых состояний Sm^{2+} . Основное состояние редкоземельного дефекта в многодетерминантном расчёте — 7F . Здесь необходимо упомянуть следующий факт: по характеру влияния вида вакансии на структуру уровней Sm^{2+} их можно назвать эквивалентными, т.е. энергетический спектр нижайших $4f^6$ -состояний изменяется несильно (порядка $\sim 10 \text{ см}^{-1}$) в зависимости от узла, в котором локализовалась вакансия.

Усреднение производилось по отдельности для следующих групп состояний: $4f^6$ (шесть электронов на $4f$ -орбиталях самария), $4f^5V^1$ (пять электронов на $4f$ -орбиталях самария и один электрон на орбитали вакансии), $4f^55d^1$ (пять электронов на $4f$ -орбиталях самария и один на $5d$).

В первоначальное рассмотрение были включены нижайшие $4f^6$ -состояния всех возможных значений мультиплетности данной системы: 7, 5, 3, 1. Был проведён расчёт, в результате которого были выяснены две вещи: состояния с разной мультиплетностью не смешиваются, состояния с мультиплетностью 3 и 1 лежат значительно выше по энергии, чем с 7 и 5. На основании этого точное усреднение с последующим расчётом корреляционных поправок и переход к спин-орбитальным состояниям проводилось с $4f^{67}F$ - и 5D -состояниями.

Для характеристики состояний, принадлежащих группе симметрии C_{2v} при условии чётного количества электронов, использовалось направление поляризации дипольного момента перехода между состояниями.

Диаграмма нижайших $4f^6$ -состояний представлена на рис. 3. Основное состояние для данного дефекта 7F_0 , следующая группа 7F_1 расположена выше основного состояния на 300 см^{-1} , группа 7F_2 — на 800 см^{-1} , группа 7F_3 — на 1400 см^{-1} , группа 7F_4 — на 2200 см^{-1} . Состояния внутри группы расщепляются по проекции полного момента: ${}^7F_0 - 1$, ${}^7F_2 - 3$, ${}^7F_3 - 5$, ${}^7F_4 - 7$. Нижайшее состояние с мультиплетностью $5 - {}^5D_0$, и оно расположено выше 7F_0 на 17000 см^{-1} , следующая группа возбуждённых

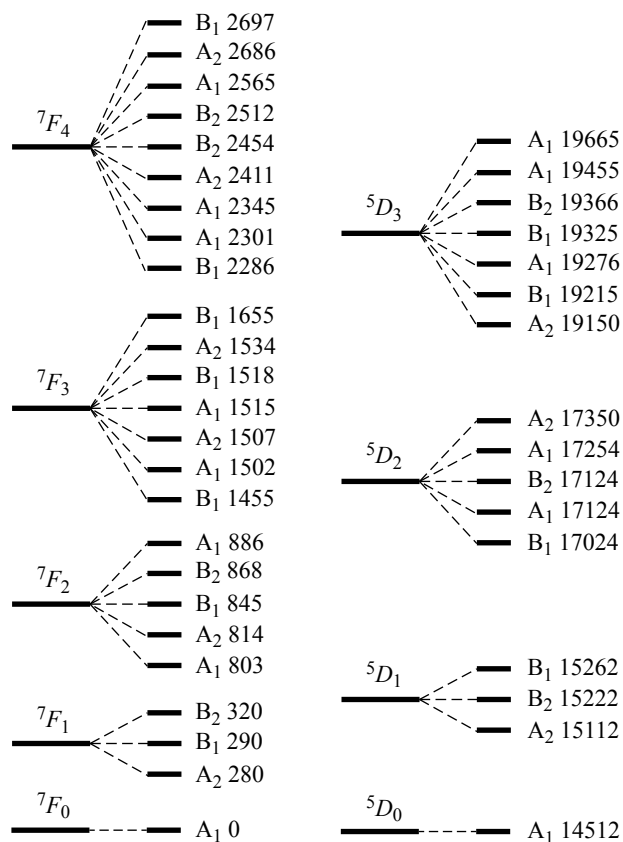


Рис. 3. Диаграмма нижайших состояний 4f⁶Sm²⁺-состояний, энергия – в см⁻¹.

состояний с данной мультиплетностью – ⁵D₁ от ⁷F₀ на 19000 см⁻¹, ⁵D₂ на 21000 см⁻¹. Нижайшие состояния S = 5 внутри группы также расщепляются по проекции полного момента: ⁵D₀ – 1, ⁵D₁ – 3, ⁵D₃ – 5. Данная картина согласуется с экспериментальными спектрами люминесценции Sm²⁺: LaF₃. 4f⁶-уровни Sm²⁺ слабо изменяются в кристаллах с ReX₃ структурой (LaCl₃, LaBr₃) и имеют одинаковый характер расщепления состояний и энергию в кристаллах данного вида [5].

Полученные состояния редкоземельный ион-вакансия удобно представить в виде комбинации атомного термина Sm³⁺ и основного уровня вакансии, который мы обозначим V. Электронную конфигурацию данной системы можно представить в виде комбинации термина иона и уровня вакансии. Таким образом, нижайшее по энергии состояние для системы 4f⁵V¹ будет |⁶H_{5/2}, V¹⟩. В промежутке энергий 15500–18000 см⁻¹ по результатам моделирования мы получили пять групп таких уровней: |⁶H_{5/2}, V¹⟩, |⁶H_{7/2}, V¹⟩, |⁶H_{9/2}, V¹⟩, |⁶H_{11/2}, V¹⟩, |⁶H_{13/2}, V¹⟩. Количество уровней в данных группах – 6, 8, 10, 12, 14. В экспериментальном спектре

поглощения наблюдается уширенная полоса в приведённом выше промежутке энергии. Эта полоса может быть получена при условии большой плотности уровней на заданном промежутке энергии. Без учёта спин-орбитального взаимодействия |⁶H_{5/2}, V¹⟩ состояние имеет энергию 13100 см⁻¹. При учёте спин-орбитальных поправок происходит расщепление состояний |⁶H_{5/2}, V¹⟩ и |⁶H_{7/2}, V¹⟩, в результате которого происходит сдвиг состояний группы |⁶H_{5/2}, V¹⟩ по энергии на 2000 см⁻¹, а |⁶H_{7/2}, V¹⟩ – на 1000 см⁻¹. Энергии остальных состояний несильно изменяются при учёте спин-орбитальных поправок (~100 см⁻¹), происходит лишь расщепление состояний.

Нами был проведён расчёт электронной структуры 4f⁵5d¹-уровней. Было получено, что группы этих уровней лежат в промежутке 20000–32000 см⁻¹. Данные уровни трудно сопоставить с экспериментальным спектром поглощения из-за наличия вибронно-уширенных линий в данной области. Однако мы можем говорить о том, что данные состояния лежат выше по энергии, чем состояния 4f⁵: вакансии.

Интенсивности переходов с основного состояния на вакансию сопоставимы с рассчитанными интенсивностями переходов на нижайшие 4f⁵5d¹-состояния, что подтверждается экспериментальными данными. Рассчитанные переходы между ⁷F₀–⁷F_j, ⁷F₀–⁵D_j имеют силу осцилляторов на четыре порядка меньшую, чем переходы с основного

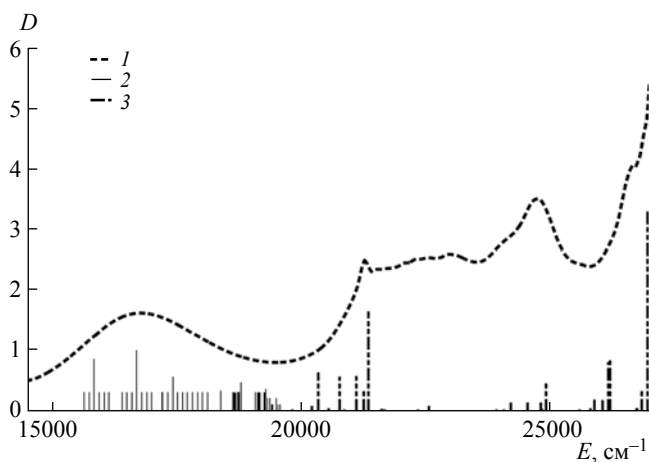


Рис. 4. Спектр поглощения Sm²⁺ в кристалле LaF₃. На графике представлены три набора данных: 1 – экспериментальный спектр поглощения [6] представлен в виде непрерывной штриховой линии; 2 – рассчитанные переходы с 4f⁶Sm²⁺ на 4f⁵+вакансия (вертикальные линии); 3 – рассчитанные переходы с 4f⁶ Sm²⁺ на 4f⁵5d¹ (штриховые вертикальные линии).

состояния на вакансию и $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$, поэтому они не видны в экспериментальном спектре поглощения. На рис. 4 приведено сравнение рассчитанного спектра поглощения с экспериментальными данными; наблюдается хорошее согласие расчета и эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований была получена модель электронной структуры редкоземельного двухвалентного дефекта Sm^{2+} в кристалле LaF_3 квантово-химическими методами с использованием приближения встроеного кластера. Для обеспечения электрической нейтральности кристалла зарядовым компенсатором для данного дефекта выступает анионная вакансия. Полученная симметрия данных центров – C_{2v} . Уширенная полоса в спектре поглощения – переход с основного ${}^7F_0 4f^6$ -состояния самария на уровни вакансии с образованием F -центра.

Численные эксперименты проведены с использованием ресурсов вычислительного кластера “Академик В. М. Матросов” Института динамики систем и теории управления СО РАН [25] и Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rast H.E., Fry J.L., Caspers H.H.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1460.
2. *Neogy D., Purohit T.* // Phys. Status Solidi (b). 1987. V. 139. № 2. P. 519.
3. *Carnall W.T. et al.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 7. P. 3443.
4. *Weller P.F., Kucza J.A.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 6. P. 1945.
5. *Dieke G. H. et al.* Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. New York: Intersci. Publ., 1968. 401 p.
6. *Radzhabov E.A., Kozlovsky V.A.* // Phys. Procedia. 2015. V. 76. P. 47.
7. *Mysovsky A.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 6. P. 064133.
8. *Popov N. et al.* // Rad. Meas. 2016. V. 90. P. 55.
9. *Pantazis D.A., Neese F.* // J. chem. theory and computation. 2009. V. 5. № 9. P. 2229.
10. *Neto A.C., Jorge F.E.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 582. P. 158.
11. *Neto A.C. et al.* // J. Molec. Structure: THEOCHEM. 2005. V. 718. № 1. P. 219.
12. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 270.
13. *Granovsky A.A.* Firefly version 7.1, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
14. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. V. 140. № 4A. P. A1133.
15. *Perdew J.P., Zunger A.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. № 10. P. 5048.
16. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.
17. *Roos B.O. et al.* // Chem. Phys. 1980. V. 48. № 2. P. 157.
18. *Karlström G. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2003. V. 28. № 2. P. 222.
19. *Finley J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 288. № 2. P. 299.
20. *Malmqvist P., Roos B.O., Schimmelpfennig B.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 357. № 3. P. 230.
21. *Roos B.O. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 45. P. 11431.
22. *Roos B.O. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 15. P. 2851.
23. *Sadoc A., Broer R., de Graaf C.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 13. C. 134709.
24. *López-Moraza S., Pascual J.L., Barandiarán Z.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 6. P. 2117.
25. Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН: сайт. Иркутск: Институт динамики систем и теории управления (ИДСТУ) СО РАН. – URL: <http://hpc.icc.ru>
26. Информационно-вычислительный центр Новосибирского государственного университета: сайт – URL: <http://clu.nusc.ru>