

УДК 548.4

## МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ АВТОЛОКАЛИЗОВАННОЙ ДЫРКИ В КРИСТАЛЛЕ ФТОРИДА БАРИЯ

© 2019 г. Н. Г. Чуклина<sup>1, 2, \*</sup>, А. С. Мысовский<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Иркутский национальный исследовательский технический университет”, Иркутск, Россия

\*E-mail: nchuklinan@gmail.com

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Представлены результаты моделирования автолокализованной дырки ( $V_k$ -центра) в кристалле  $BaF_2$  методом молекулярной динамики (МД) из первых принципов. Расчеты проводили с использованием теории функционала плотности в приближении DFT + U. В рамках МД, проводящейся при линейном нагреве от 70 до 600 К, были определены конфигурации  $V_k$ -центра и его возможные механизмы диффузии по кристаллу.

DOI: 10.1134/S0367676519030050

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных электронных возбуждений в щелочно-земельных галоидах является автолокализованная дырка ( $V_k$ -центр).  $V_k$ -центр в кристалле фторида бария представляет собой молекулярный ион  $F_2^-$  и реализуется за счет сближения по направлению друг к другу двух соседних ионов фтора на расстоянии 1.9 Å [13]. Автолокализованная дырка образуется в щелочно-земельных галоидах в результате воздействия различных видов излучения: УФ-излучения, гамма излучения и т.п. Движение автолокализованной дырки по кристаллу определяется взаимодействием электронной и дырочной составляющей дефекта и вследствие чего оказывает сильное влияние на свойства материала, например, на радиационную чувствительность. Поэтому механизм движения автолокализованной дырки по кристаллу и ее влияние на свойства материала, особенно на свойства кристаллов-сцинтилляторов, привлекает значительное внимание [1–4].

Для теоретического исследования механизма диффузии автолокализованного электронного возбуждения по кристаллу и определения его возможных конфигураций наиболее подходящим является метод молекулярной динамики (МД) из первых принципов. Так как данный подход позволяет наблюдать непосредственно сам механизм процессов, происходящих в кристалле с изменением температуры. МД можно рассчитывать с по-

мощью теории функционала плотности (DFT) в локальном или градиентном приближении (LDA или GGA), но данный метод не дает правильного описания локализованного состояния, особенно для дырочного полярона. Поэтому наиболее подходящим методом для расчета в рамках молекулярной динамики является теория функционала плотности в приближении DFT + U, которая дает правильное описание  $p$ -орбитали, вследствие чего и правильное описание локализованного состояния электронного возбуждения.

Цель данной работы – применение молекулярной динамики из первых принципов в приближении DFT + U для исследования механизма диффузии автолокализованной дырки в кристалле  $BaF_2$ .

### МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Метод молекулярной динамики в настоящее время используют для моделирования и прогнозирования структур, для исследования транспортных и спектроскопических свойств твердых тел и влияния на них электронных возбуждений, для имитации сорбции и диффузии, для разработки моделей зарождения и роста кристаллов. Этот метод в основном используется с применением теории функционала плотности в приближении LDA или GGA [5, 6] в сочетании с периодической ячейкой. Но для фторидных кристаллов данный подход не дает правильного описания си-

стемы. Это вызвано тем, что приближения LDA и GGA для данного класса материалов дают заниженное значение величины запрещенной зоны из-за переоценки степени делокализации электронного состояния. И как следствие, не дает правильного описания локализованного состояния.

Поэтому для правильного описания автолокализованной дырки в рамках метода молекулярной динамики использовалась теория функционала плотности в приближении DFT + U [7, 8], чтобы скорректировать степень локализации дырочных состояний на  $2p$ -орбиталях иона фтора. Изначально метод DFT + U предназначен для описания  $d$ - и  $f$ -орбиталей в сильно коррелированных системах. Но при более детальном рассмотрении метода выясняется, что по сути метод борется с проблемой переоценки степени делокализации электронных состояний, что и является нашей главной проблемой. С другой стороны, данную систему можно корректно описать гибридными функционалами, учитывающими обмен Хартри–Фока, но данный метод расчета является ресурсоемким и не подходит для использования в рамках молекулярной динамики.

Для моделирования  $V_k$ -центра в кристалле  $\text{BaF}_2$  использовалась суперъчейка  $2 \times 2 \times 2$ , состоящая из 96 атомов (64 атома фтора и 32 атома бария). Расчеты проводили в программе VASP [9] с использованием обменно-корреляционного функционала PBEsol [10] в  $\Gamma$ -точке. Мы использовали метод DFT + U в формулировке Лихтенштейна [11] с параметрами  $U = 11$  и  $J = 3$  для  $2p$ -орбиталей ионов фтора. Данные значения параметров были предварительно подогнаны по равновесным характеристикам  $V_k$ -центра в кристалле  $\text{CaF}_2$ , таким, как равновесное расстояние между ионами фтора, образующими  $V_k$ -центр, положение уровня дефекта в запрещенной зоне и энергия автолокализации.

Молекулярная динамика автолокализованной дырки проводилась в температурном диапазоне от 70 до 600 К. Увеличение температуры проходило с постоянной скоростью нагрева. Расчеты проводились с использованием ансамбля NVE и с шагом интегрирования уравнения движения МД равным 10 фс. Общее время молекулярной динамики составило 200 пс.

### МОДЕЛЬ ДЕФЕКТА

Для создания модели автолокализованной дырки в структуре кристалла фторида бария суперъчейке сообщается заряд +1 и суммарный спин системы  $1/2$ . Для того чтобы расчетная суперъчейка была электрически нейтральной, использовался однородный компенсирующий зарядовый фон. Перед проведением оптимизации геометрии два заранее выбранных соседних иона

фтора смещались из узлов решетки по направлению друг к другу на расстояние 1.9–2 Å. В ходе оптимизации геометрии данная конфигурация должна сохраниться для реализации модели автолокализованного состояния дырки. Но при оптимизации геометрии с помощью функционала PBE ионы фтора возвращались в свои узлы решетки и дырка делокализировывалась по расчетной суперъчейке, а при использовании функционала PBEsol оптимизация геометрии приводит к реализации автолокализованного состояния.

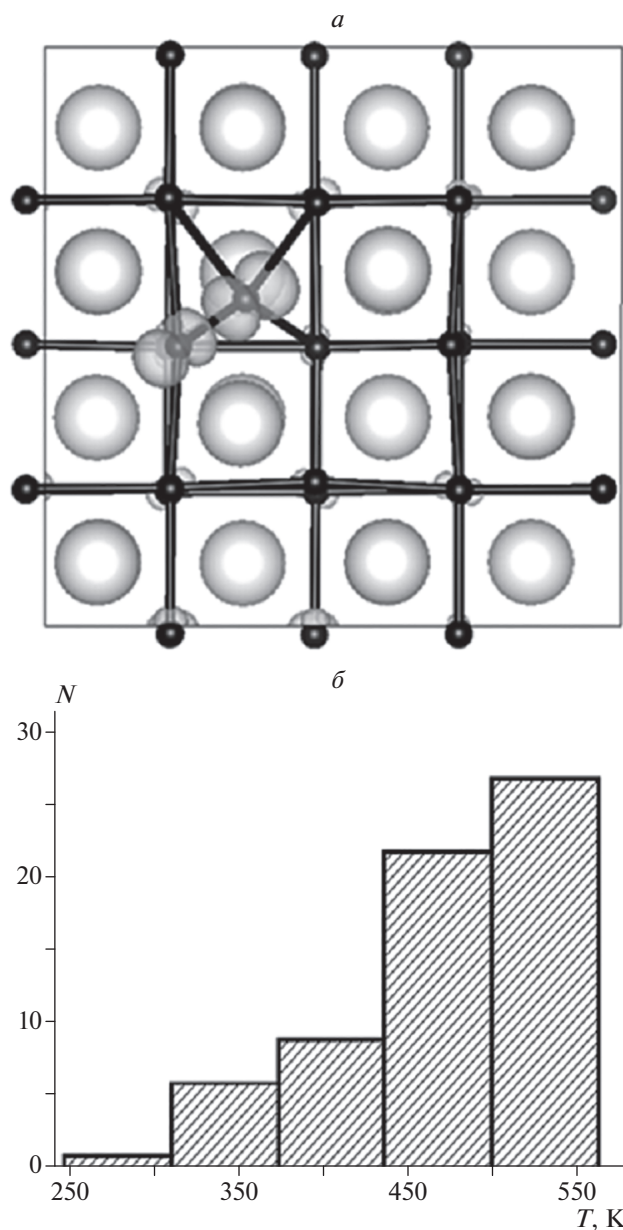
### ВРЕМЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ

В рамках МД для дырочного полярона в кристалле  $\text{BaF}_2$  наблюдали переход дефекта во временную конфигурацию. Временная конфигурация реализуется в результате выхода одного из ионов фтора, образующих дырочный полярон, в центр междоузлия, а затем возврата назад (рис. 1а). Данный переход можно рассматривать как преобразование  $V_k$ -центра в  $H$ -центр и анионную вакансию. С увеличением значения моделируемой температуры число событий реализации временной конфигурации в рамках молекулярной динамики линейно возрастает (рис. 1б). Временная конфигурация реализуется на протяжении МД и как самостоятельное событие, и как часть диффузии дефекта по кристаллу. При переходе во временную конфигурацию электронное состояние остается локализованным.

Присутствие  $V_k$ -центра в кристалле дает дырочный и занятый электронный уровень, что проявляется в различных спектрах люминесценции и поглощения. Это также можно увидеть на диаграммах плотности состояния. Дырочный и занятый электронный уровень находятся в запрещенной зоне в разном спиновом состоянии и на разном удалении от валентной зоны. В рамках моделирования были определены положение уровней в запрещенной зоне как для постоянной конфигурации, так и для временной конфигурации. При переходе во временную конфигурацию положение дырочного уровня сдвигается относительно валентной зоны на 0.5 эВ выше (от 1.8 эВ до 2.3 эВ), а положение занятого уровня остается неизменным (0.14 эВ). Сдвиг дырочного уровня относительно валентной зоны вызван преобразованием  $V_k$ -центра в  $H$ -центр и анионную вакансию.

### МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ $V_k$ -ЦЕНТРА

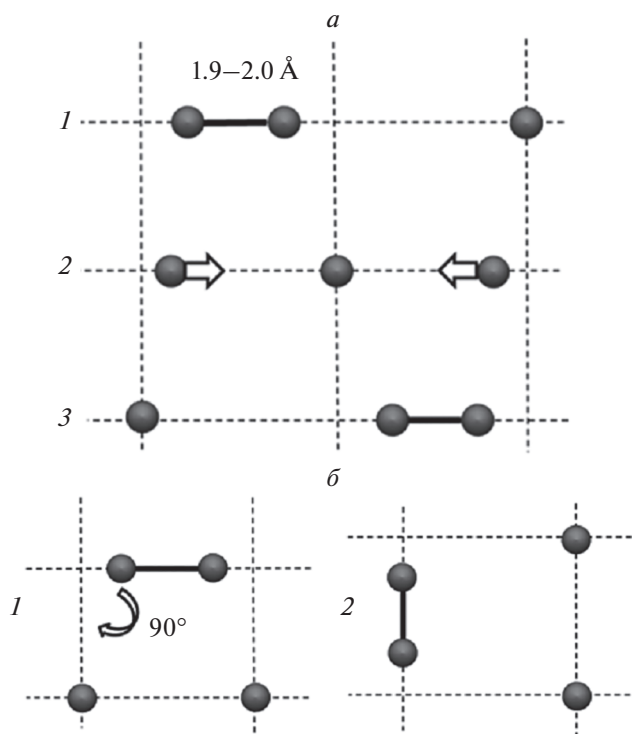
В процессе моделирования  $V_k$ -центра в кристалле  $\text{BaF}_2$  было выявлено три канала диффузии: скачки вдоль оси дефекта; скачок с реориентацией на  $90^\circ$  (рис. 2) и скачок через временную конфигурацию (рис. 3). В отличие от диффузии  $V_k$ -центра в кристалле фторида кальция, в котором



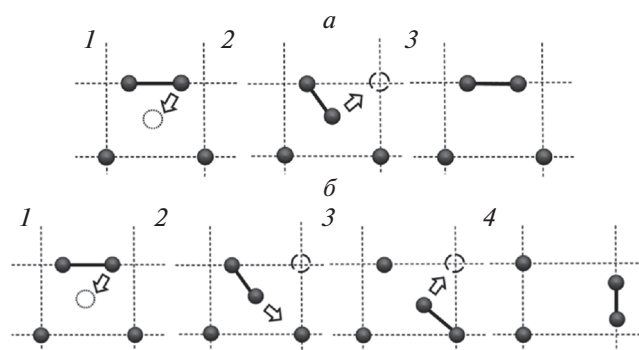
**Рис. 1.** Временная конфигурация АД в кристалле ВаF<sub>2</sub>: *a* – локализованное состояние  $V_k$ -центра во временной конфигурации; *б* – температурная зависимость числа событий выхода во временную конфигурацию.

реализуется только первые два типа диффузии, в кристалле ВаF<sub>2</sub> наблюдается третий тип диффузии связанный с переходом дефекта во временную конфигурацию.

Энергия барьера для каждого типа диффузии и временного события была оценена с помощью NEB (nudged elastic band), встроенного в VASP метода (табл. 1). Значение энергии барьера диффузии вдоль оси дефекта (0.33 эВ) меньше энергии барьера диффузии с реориентацией (0.41 эВ), но



**Рис. 2.** Схемы диффузии  $V_k$ -центра вдоль собственной оси и с реориентацией на 90°: *a* – прыжок дефекта вдоль собственной оси; *б* – переориентация с поворотом на 90°.



**Рис. 3.** Механизм перехода во временную конфигурацию как отдельного события, и как части диффузии  $V_k$ -центра в ВаF<sub>2</sub>: *a* – схема временной конфигурации; *б* – схема прыжка через временную конфигурацию.

больше энергии барьера диффузии через временную конфигурацию (0.19 эВ). Также видно, что значения энергии барьера напрямую связаны с температурой переориентации дефекта в кристалле. Чем выше значение энергии барьера, тем выше температура переориентации дефекта. Однако на первый взгляд это соотношение не выполняется для диффузии дефекта через временную конфигурацию (температура начала реализации диффузии 530 К), но это не так. Этот

**Таблица 1.** Значения энергии барьера и температуры переориентации  $V_k$ -центра в кристалле  $BaF_2$ 

Тип кристалла	$BaF_2$	
Тип события	Значение энергии барьера, эВ	Температура переориентации, К
Диффузия вдоль оси дефекта	0.36	395
Диффузия с реориентацией на $90^\circ$	0.41	496
Выход во временную конфигурацию	0.18	279
Диффузия через временную конфигурацию	0.19	530

канал диффузии является двухстадийным. Для этого процесса сначала необходим переход во временную конфигурацию с преодолением барьера в 0.18 эВ, а затем прыжок дефекта опять с преодолением барьера в 0.19 эВ. Необходимо выполнение первого события для реализации второго и плюс наличие достаточной энергии для преодоления барьеров, вследствие чего вероятность реализации данного канала диффузии значительно ниже, чем для других двух.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе молекулярной динамики для  $V_k$ -центра мы наблюдали его временную конфигурацию, в которой  $V_k$ -центр преобразуется в  $H$ -центр и анионную вакансию. Данная конфигурация, скорее всего, является метастабильной и быстро возвращается в основное состояние  $V_k$ -центра.

При рассмотрении механизма диффузии  $V_k$ -центра по кристаллу фторида бария было выявлено три возможных канала диффузии: скачки вдоль оси дефекта; скачок с реориентацией на  $90^\circ$  и скачок через временную конфигурацию. Потенциальный барьер для прыжка через временную конфигурацию меньше, чем для других двух каналов диффузии, но реализуется он позже остальных, т.к. является двухстадийным процессом.

Численные эксперименты проведены с использованием ресурсов Информационно-вычислительного центра НГУ [12].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00471-мол\_а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alexandrov A.S., Mott N.F.* Polarons and Bipolarons. Singapore: World Scientific, 1995.
2. *Stoneham A.M., Gavartin J., Shluger A.L. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. № 25. Art. no. 255208.
3. *Emin D.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. Art. no. 13691.
4. *Popov A.I., Kotomin E.A., Maier J.* // Solid St. Ionics. 2017. V. 302. P. 3.
5. *Sun J., Marsman M., Csonka G. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. Art. no. 035117.
6. *Zhao Y., Truhlar D.G., Chem J.* // Phys. 2006. V. 125. Art. no. 194101.
7. *Anisimov V.I., Zaanan J., Andersen O.K.* // Phys. Rev. B. V. 44. № 3. 1991. P. 943.
8. *Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 4. P. 767.
9. *Kresse G., Furthmüller J.* // Computational Materials Science. 1996. T. 6. №. 1. P. 15.
10. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. Art. no. 136406.
11. *Lichtenstein A.I., Anisimov V.I., Zaane J.* // Phys. Rev. 1995. V. 52. Art. no. R5467.
12. Информационно-вычислительный центр НГУ: сайт – URL: <http://hpc.icc.ru>.
13. *Song K.S., Williams R.T.* Self-Trapped Excitons. Springer Ser. in Solid-St. Sci. N.Y., Berlin, Heidelberg, 1993. 404 p.