

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 538.911

Ф.У.Абуова, А.Т.Акылбеков, А.Б.Усеинов, А.У.Абуова, Г.Каптагай

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана
(E-mail: fatika_82@mail.ru)*

Стабилизация Н-центров в кристалле MgF_2 . Расчеты из первых принципов

В статье предложены результаты расчетов основных центров окраски (называемых так же, как Н-центры). Эти исследования проведены в большом масштабе и основаны на неэмпирических расчетах теории функционала плотности с использованием гибридных обменно-корреляционных функций, внедренных в код *Crystal09*. Для того чтобы понять поведение материала по отношению к облучению и его оптические свойства, были проанализированы электронная структура, релаксация атомной геометрии и распределение плотности заряда. Показано, что энергетическая ориентация с направлением (110) является самой главной для Н-центров в кристаллах MgF_2 .

Ключевые слова: crystal, *ab-initio*, DOS, рутит, теория функционала плотности.

Введение

В настоящее время теоретические исследования фторидов LiF , BaF_2 , CaF_2 широко распространены, что связано с «привлекательной простотой» (с научной точки зрения) их высокосимметричного кубического строения. Класс фторидов вызывает большой технологический и фундаментальный интерес в связи с их многочисленными применениями, обусловленными их прозрачностью в широком диапазоне длин волн.

Фторид магния (MgF_2) является важным щелочноземельным фторидом, который привлекает много внимания из-за широкой области применения в качестве оптического материала для антибликовых покрытий и поляризаторов света. Монокристалл MgF_2 определен как новый оптический материал для полупроводниковой литографии из-за его характерных переходов в вакуумной ультрафиолетовой области. Фторид магния имеет несколько технологических приложений, в том числе используется для электролиза руды алюминия и создания антибликовых покрытий, для которых структура поверхности и качество имеют первостепенное значение. Фторид магния является прозрачным в чрезвычайно широком диапазоне длин волн. Известно, что окна, линзы, призмы и другие оптически прозрачные системы, изготовленные из MgF_2 , могут использоваться во всем диапазоне длин волн — от 0,120 мкм (вакуумного ультрафиолета) до 8,0 мкм (инфракрасного излучения). Помимо этого, еще одним полезным свойством MgF_2 является его радиационная стойкость. Энергия, необходимая для создания первичных стабильных радиационных дефектов, намного выше, чем для других щелочно-галогенидных кристаллов и лежит в интервале температур 5–300 К [1].

Благодаря физическим свойствам, имеющим огромную важность, этот материал незаменим в различных отраслях науки и техники (в конструировании космических телескопов, стенок ядерных реакторов и т.д.). Выяснение возможных физических механизмов образования дефектов при облучении высокоэнергетическим излучением (рентгеновское излучение, гамма-лучи) представляет большой научный интерес. С момента начала изучения MgF_2 проведено значительное количество экспериментальных работ [2–4]. Однако для выяснения таких важных вопросов, как природа химической связи в кристалле MgF_2 на атомарном строении необходимо привлечение теоретических расчетов. Для понимания многочисленных физических свойств MgF_2 очень важны знания его атомарной и

электронной структуры. Несмотря на широкий круг практического применения в различных технологических и промышленных целях, теоретически многие свойства MgF_2 остаются малоизученными и недостаточно описанными. Для описания электронных свойств, перераспределения заряда, строения и релаксации кристаллической структуры MgF_2 с дефектом на атомном уровне хорошо себя зарекомендовали *ab initio* расчеты с использованием теории функционала плотности. Ранее подобные расчеты для основных свойств поверхностных [5, 6] и объемных [7, 8] дефектов в MgF_2 уже проводились. При этом рассчитанные свойства MgF_2 хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В настоящей работе представлены результаты неэмпирических расчетов моделирования (110) и (001) ориентированных Н-центров (интерстициальных атомов фтора) в объеме кристалла MgF_2 . Полученные результаты были обсуждены в анализе перераспределения заряда между дефектом и окружающей его кристаллической структурой. Энергетика периодического дефекта оценивалась с помощью расчета плотности состояния (DOS).

Модель и метод расчета

Для описания объемного образца MgF_2 была выбрана модель расширенной ячейки (суперъядчейки) с матрицей расширения ($2 \times 2 \times 2$), которая содержит 6 % дефектов. Кристаллическая структура из двух элементарных ячеек MgF_2 представлена на рисунке 1. При нормальных условиях MgF_2 имеет структуру рутила с тетрагональной решеткой и группой симметрии $P4_2/mnm$ с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Экспериментальные постоянные решетки для MgF_2 — 4,615 Å ($a = b$) и 3,043 Å. В качестве отправной точки для наших расчетов мы использовали оптимизированные постоянные решетки MgF_2 ($a = b = 4,654$ Å и $c = 3,139$ Å).

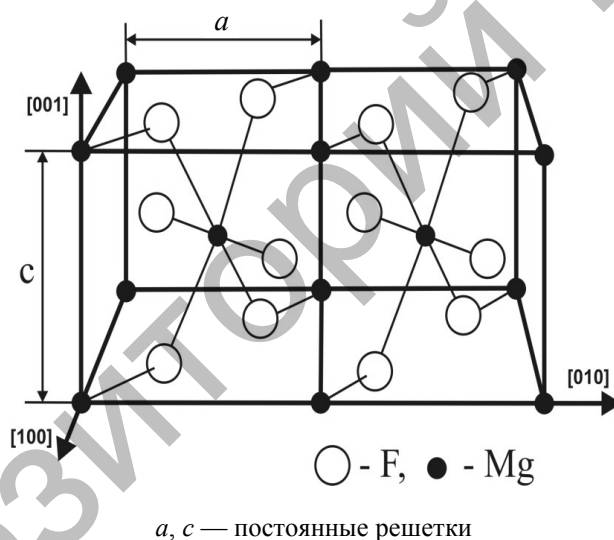


Рисунок 1. Общая структура MgF_2

Расчеты были выполнены в коде *Crystal09* [8], с использованием локализованных базисов на основе функций Гаусса. В отличие от плоской волны, в *Crystal09* используются локализованные наборы атомных базисов. Дополнительным преимуществом *Crystal09* является возможность расчета изолированных 2D слэбов «плит», без искусственной периодичности по оси z , перпендикулярной поверхности слэба. Расчеты проводились с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала V3PW с учетом спиновой поляризации [9], который дает хорошее согласие расчетов с экспериментальными данными по оптической запрещенной зоне, в отличие от других функционалов 9,5 эВ (V3PW), 19,65 эВ (HF), 6,9 эВ (GGA-PBE), экспериментальное значение — 12,5 эВ [4]).

Интегрирование обратной решетки для зоны Бриллюэна выполнено сеткой Пэка-Монкхорста $5 \times 5 \times 5$ [10]. Для достижения высокой точности для кулоновского перекрытия, кулоновского проникновения, обменного перекрытия, первого обменного псевдоперекрытия и второго обменного псевдоперекрытия были выбраны следующие точности сходимости: 10^7 , 10^8 , 10^7 , 10^7 и 10^{14} соответственно [11]. В наших расчетах для MgF_2 мы использовали подход, разработанный Катти для атома F [12] и Маккарти и Харрисоном [13] для атома Mg. Эффективные атомные заряды были рассчитаны с использованием анализа заселенности по Малликену [14].

В рассматриваемой модели важной задачей являлось определение природы химической связи между введенными атомами фтора (Н-центрами) и собственными атомами фтора в регулярной решетке. Известно, что типичные дырочные дефекты в щелочно-галогидных кристаллах и фторидах, называемые еще разделенными внедрениями (или «гантелями») в синглетном состоянии (один неспаренный электрон) [15] являются дополнением к F-центрам (вакансиям фтора).

Результаты и их анализ

В результате расчетов получены релаксированная геометрия решетки, эффективные атомные заряды и межатомная заселенность связи, а также изучена зонная структура дефектной системы и оценена энергетика образования дефектов (DOS) (рис. 2).

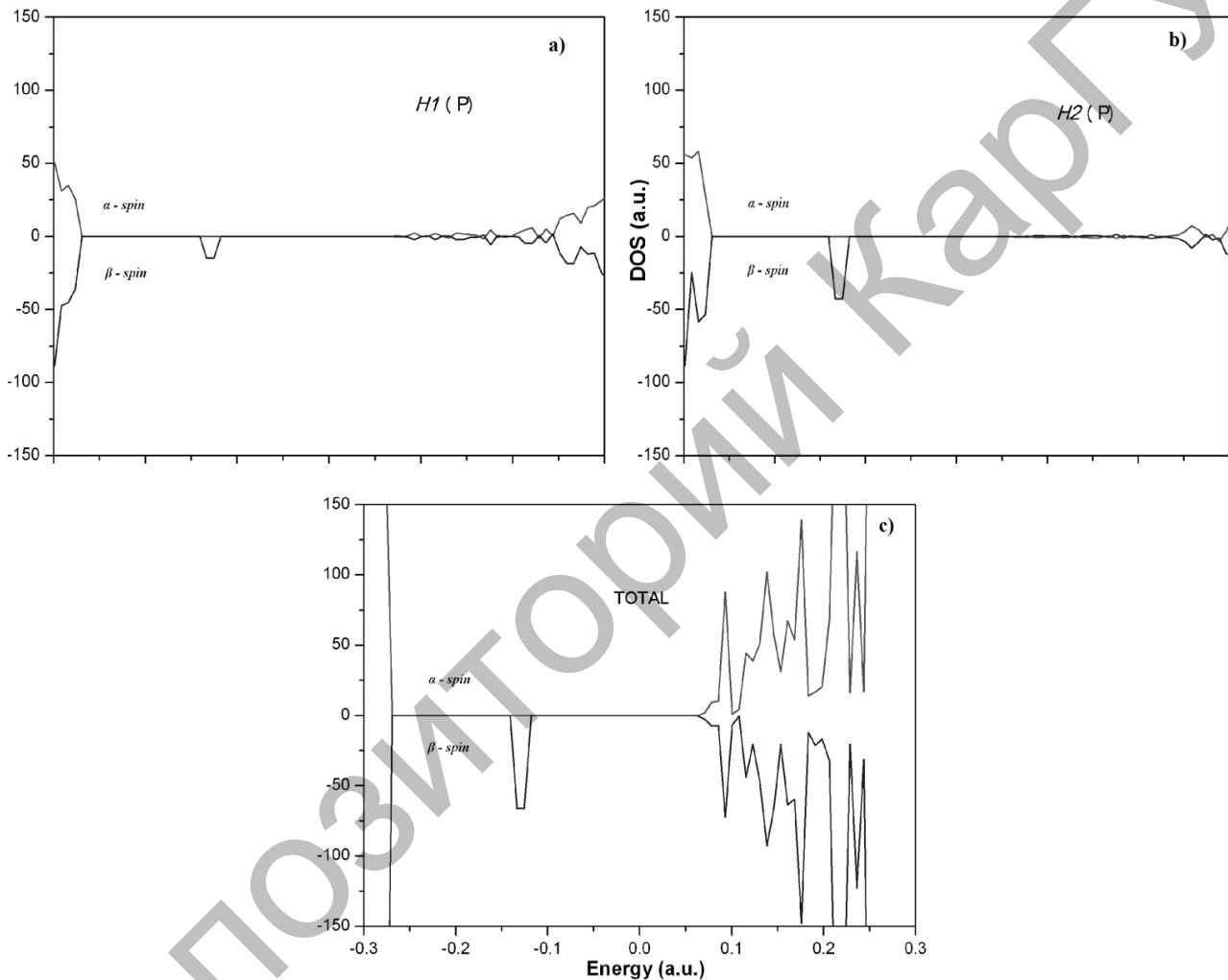


Рисунок 2. Проекционная и полная плотность состояния (DOS) спин-поляризованного состояния MgF_2 с Н-центром

На рисунке 3 (а, б) показаны две возможные ориентации Н-центров в направлении (110) и (001). Как показывает анализ, энергия формирования первой конфигурации на 0,37 эВ меньше, чем для второй. Это согласуется с известными экспериментальными данными [16]. Равновесное межатомное расстояние (110) и (001) ориентированных Н-центров — соответственно 1,96 Å и 1,82 Å. Стоит отметить, что в сравнении с межатомным расстоянием в свободной молекуле F_2^- , которое составляет 1,98 Å, межатомное расстояние в кристалле уменьшается, причем в большей степени по (001) направлению. Длины связи Н-центров во фторидах (BaF_2 , SrF_2 , CaF_2) аналогичны и составляют 1,98 Å [17].

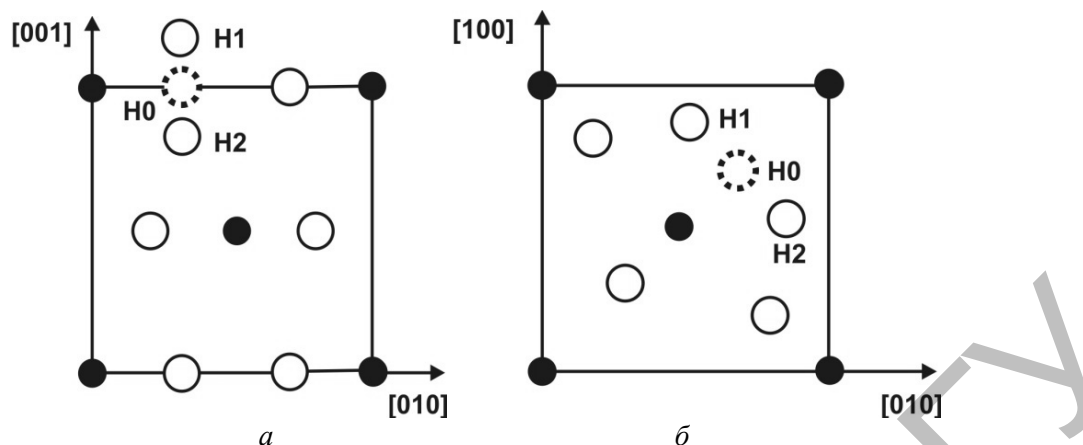


Рисунок 3. Схема (001) (а) и (110) (б) ориентированных Н-центров в кристалле MgF_2 ; H^0 — позиция атома фтора в регулярной решетке до формирования дефекта

Эффективные заряды атомов фтора и магния составляют $-0,9e$ и $1,80e$ соответственно (e — заряд электрона) [18–20], что указывает на ионную структуру этого материала. После введения дополнительного атома фтора в междоузельное положение в направлении (110) (рис. 3) электронная плотность распределяется на ближайших двух атомах фтора почти равномерно (эффективный заряд введенного атома фтора составляет $-0,59e$, а соседних двух атомов, H1 и H2 , — по $-0,68e$).

После формирования химической связи с введенным атомом фтора эффективные заряды двух ближайших атомов Н-центра вдоль направления (001) составляют по $0,46e$ каждый, между тем полный спин этих атомов фтора равен $0,92 \mu_B$. То есть данный дефект очень близок к классической модели Н-центра.

В случае ориентации Н-центра вдоль направления (110) (рис. 3б) атомные заряды соседних атомов фтора распределяются асимметрично: $-0,31e$ (H1) и $-0,77e$ (H2). Такое распределение заряда подтверждается прямыми экспериментальными наблюдениями. Также оценены спины этих атомов: соответственно $0,62 \mu_B$ и $0,23 \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора). Важно отметить, что отклонение молекулярной оси от направления (110) по расчетам составляет 13° (экспериментальное значение отклонения по [21] — 3°).

Выводы

В данной работе приведены расчеты из первых принципов кубического MgF_2 , который представляет научный и технологический интерес в качестве радиационно-стойкого материала. Проведенные *ab initio* DFT расчеты Н-центров в кристалле MgF_2 показали, что наиболее предпочтительной геометрической конфигурацией Н-центров является (110) направление. Причем, в направлении (110) энергетическое состояние Н-центра на $0,37$ эВ меньше, чем в направлении (001).

Исходя из расчетов, ориентация Н-центра относительно молекулярной оси отклонена на 13° , что качественно согласуется с экспериментальными данными, которые дают угловое смещение, равное 3° . В случае (110) ориентации Н-центра атомный заряд и спин распределяются относительно симметрично. Для (001) направления распределения плотности заряда и спина, наоборот, асимметричны, что указывает на энергетически нестабильное состояние.

Полученные результаты расчетов Н-центров из первых принципов могут быть положены в дальнейшие теоретические расчеты радиационных дефектов в кристалле MgF_2 , таких как френкелевская F-Н пара (анионная вакансия, захватившая электрон, связанная с междоузельным атомом фтора).

References

- 1 Blunt R.F., Cohen M.I. Irradiation-Induced Color Centers in Magnesium Fluoride // Phys. Rev. — 1967. — Vol. 153. — P. 1031.
- 2 Tanimura K., Itoh N., Hataishi T., Nishimura H. // J. Phys. Soc. Jap. — 1992. — Vol. 61. — P. 1366.

- 3 Yoshinari T., Iwano H., Hirai M. F-H center formation by the optical conversion in self-trapped excitons in KCl crystals // J. Phys. Soc. Jap. — 1978. — Vol. 45, No. 3. — P. 936–943.
- 4 Jouanin C., Gout C. // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1972. — Vol. 5, No 15. — P. 1945–1952.
- 5 Buckton M.R., Pooley D. The radiation damage process in MgF₂ // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1972. — Vol. 5. — P. 1553.
- 6 Catti M., Pavese A., Dovesi R., Roetti C., Causa M. Quantum-mechanical Hartree-Fock self-consistent-field study of the elastic constants and chemical bonding of MgF₂ (sellaite) // Phys. Rev. — 1991. — B 44. — P. 3509.
- 7 Babu K.R., Lingam Ch.B., Auluck S., Tewari S.P., Vaitheeswaran G. Structural, thermodynamic and optical properties of MgF₂ studied from first-principles theory // J. Solid State Chem. — 2011. — Vol. 184. — P. 343.
- 8 Vassilyeva A.F., Eglitis R.I., Kotomin E.A., Dauletbekova A.K. Ab initio calculations of MgF₂ (001) and (011) surface structure // Physica. — 2010. — B 405. — P. 2125.
- 9 Vassilyeva A.F., Eglitis R.I., Kotomin E.A., Dauletbekova A.K. Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of MgF₂ (011) and (111) surfaces // Cent. Eur. J. Phys. — 2011. — Vol. 9. — P. 515.
- 10 Shi H., Eglitis R.I., Borstel G. Ab initio calculations of the CaF₂ electronic structure and F centers // Phys. Rev. — 2005. — B 72. — P. 105–109.
- 11 Shi H., Eglitis R.I., Borstel G. Ab Initio Calculations of Hydroxyl Impurities in CaF₂ // J. Phys.: Condens. Matter. — 2006. — Vol. 18. — P. 8367.
- 12 Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C., Causa M., Harrison N.M., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M. Crystal User Manual // University of Torino, Torino, Italy, 2006.
- 13 Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — P. 5648.
- 14 Monkhorst H.J., Pack J.D. Dependence of Magnetism on Doping Concentration in V-Doped Bulk ZnO // Phys. Rev. — 1976. — B 13. — P. 5188.
- 15 Catti M., Dovesi R., Pavese A., Saunders V.R. Energetics, structure and compressibility of NaF determined by the periodic Hartree-Fock method // J. Phys.: Condens. Matter. — 1991. — Vol. 3. — P. 4151.
- 16 McCarthy, Harrison N.M. Ab Initio Determination of the Bulk Properties of MgO // Phys. Rev. — 1994. — B 49. — P. 8574.
- 17 Catlow C.R.A., Stoneham A.M. Ionicity in solids // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1983. — Vol. 16. — P. 4321.
- 18 Stoneham A.M. Theory defects in solids. — Cambridge Univ. press, 1975.
- 19 Norman C.D., Halliburton L.E. Radiation-induced fluorine interstitial atoms in MgF₂ // Phys. Rev. — 1977. — B 15. — P. 5883.
- 20 Yue L., Jia R., Shi H., He X., Eglitis R.I. First-principles calculations for the H center in SrF₂ crystals // J. Phys. Chem. — 2010. — A 114. — P. 8444.
- 21 Ueda Y. ESR study of hole centers in MgF₂ crystals irradiated with X-rays and neutrons at low temperatures // J. Phys. Soc. Japan. — 1976. — Vol. 41. — P. 1255.

Ф.У.Әбуова, А.Т.Ақылбеков, А.Б.Үсейінов, А.У.Әбуова, Г.Қаптағай

MgF₂ кристалындағы H-орталықтарының тұрақтылығы. Алғашқы принциппен есептеу

Негізгі кемтіккік ақаулардың, яғни түйінаралық фтор атомының, есептеулерінің нәтижелері көрсетілген (H бояу орталықтары деп аталатын). Бұл есептеулер *Crystal09* кодында жүзеге асырылған ауыспалы-корреляциялы B3PW функционалын қолдану арқылы *ab initio* есептеулері жүргізілді. Материалдың сәулелендіруге және оптикалық қасиетін түсіну үшін электрондық құрылымын, атомдық геометриясын, зарядтардың таралу тығыздықтарын қарастырылды. Есептеулердің нәтижесі MgF₂ кристалы үшін энергетикалық ең тиімді бағдар болып, (110) бағыты болып, табылатыны анықталды.

F.U.Abuova, A.T.Akilbekov, A.B.Usseinov, A.U.Abuova, G.Kaptagai

Stabilization of the H-centers in MgF₂ crystals. First principles calculations

Offered the results of calculations for basic colour centers (also referred to as H-colour centers) in the bulk. This study is based on the large scale *ab initio* DFT calculations using hybrid B3PW exchange-correlation functional as implemented into *Crystal09* code. In order to understand the behaviour of the material with respect to irradiation and its optical properties, we analyzed the electronic structure, atomic geometry, charge density distribution. It is shown that the most energetically preferred orientation of the H center in MgF₂ crystals is (110) direction.