

Моделирование примеси церия в кристаллах LSO методом молекулярной статики

© А.Н. Вараксин, А.Б. Соболев, А.Ю. Кузнецов, О.А. Кеда

Уральский политехнический институт,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 сентября 1996 г.)

Предложена модель кристалла Lu_2SiO_5 с примесями церия и рассчитаны энергия образования дефектов, релаксации ионов и изменение потенциалов Маделунга при образовании дефектов. Расчеты показывают, что с энергетической точки зрения более выгодным является замещение ионом церия иона лютетия в позиции Lu_i .

Цель настоящей работы — создание "статической" (в смысле метода молекулярной статики) модели LSO (Lu_2SiO_5) с примесями церия и проведение соответствующих расчетов (энергий образования дефектов, релаксаций ионов и изменений потенциалов Маделунга при образовании дефектов). Полученные при этом результаты являются промежуточным этапом для квантово-химических расчетов соответствующих дефектов.

Кристалл LSO (пространственная группа симметрии $B2/b$, параметры элементарной ячейки (ЭЯ): $a = 14.34$, $b = 10.31$ и $c = 6.69$, $\beta = 122.39^\circ$) содержит шестьдесят четыре иона в элементарной ячейке: восемь ионов лютетия первого типа (Lu_1), восемь ионов лютетия второго типа (Lu_2), восемь ионов кремния (Si) и сорок ионов кислорода пяти типов по восемь ионов каждого типа ($\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_5$) [5].

Построение "статической" модели кристалла обычно начинается с подбора потенциалов. Для моделирования свойств кристалла LSO использовалась стандартная форма парных центральных потенциалов взаимодействия между ионами типа Борна-Майера-ван-дер-Ваальса. Не имея возможности выполнить "настоящую" (см., например, [2]) процедуру подбора, значения констант для потенциалов мы выбирали из соображений "подобия" (например, взаимодействие между ионами Si^{4+} и O^{2-} в кристалле LSO полагалось равным таковому для кристалла SiO_2 [3]). Результаты приведены в табл. 1. Ионы Lu^{3+} и Si^{4+} считаются неполяризуемыми. Для описания электронной (безынерционной) поляризации ионов кислорода использована оболочечная модель Дика-Оверхаузера (Dick-Overhauser shell model) со следующими параметрами: заряд оболочки иона $Y = -2.8107|e|$, константа связи "ядро-оболочка" $k = 46.13 \text{ eV}/\text{\AA}$.

Наиболее интересным с точки зрения практических применений дефектом в кристаллах LSO является дефект замещения ионов лютетия в позициях 1 и 2 (Lu_1, Lu_2 ионом церия (Ce^{3+})). Методом молекулярной статики по программе MOLSTAT [5] были рассчитаны энергии замещения ионов лютетия ионом церия, а также релаксации ближайших к Lu_1 и Lu_2

ионов кислорода и изменение потенциалов Маделунга на них. Потенциалы парного взаимодействия "церий-кислород" взяты из [4] $A = 875 \text{ eV}$, $R_0 = 0.3977 \text{ \AA}$, а короткодействующее взаимодействие иона церия с другими ионами кристалла LSO полагается равным нулю вследствие их удаленности.

Расчеты показывают, что с энергетической точки зрения более выгодным является замещение ионом церия иона лютетия в позиции Lu_1 : энергия замещения $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Lu}_1$ равна $+6.90 \text{ eV}$, а энергия замещения $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Lu}_2$ равна $+7.25 \text{ eV}$, т. е. на 0.35 eV больше. В обоих случаях энергия замещения положительна, так как ионный радиус иона церия больше ионного радиуса иона лютетия. Полученные результаты коррелируют с экспериментальными данными [6] и подтверждают предположение, высказанное в [6], о замещении иона Ce^{3+} лютетием в позиции 1.

В табл. 2 приведены смещения ионов кислорода, являющихся ближайшими соседями ионов лютетия при их замещении ионом церия. Знак $+$ у смещений dR означает релаксацию ионов кислорода от иона церия (наружу), а знак $-$ означает релаксацию к иону церия (внутрь), при этом смещения оказываются не всегда радиальными. Несмотря на то что замещение $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Lu}_1, \text{Lu}_2$ является нейтральным дефектом кристаллической решетки, мы наблюдаем достаточно большие смещения ионов кислорода (порядка $0.1 \text{ \AA} \approx 6\%$ от минимального межионного расстояния в кристалле LSO, равного $R_{\min} \approx 1.6 \text{ \AA}$). Вследствие того что ионный радиус иона церия больше радиуса иона лютетия, смещение ионов происходит наружу (от иона Ce^{3+}), за исключением иона кислорода O_1 , сильно удаленного от позиции Lu_1 .

Таблица 1. Константы парных потенциалов для ij -пары ионов

Типы ионов		$A_{ij}, \text{ eV}$	$R_{oij}, \text{ \AA}$	$C_{ij}, \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$	Литературная ссылка
i	j				
Lu	O	1347.0	0.3430	—	[4]
Si	O	998.0	0.3455	—	[3]
O	O	22760.0	0.1490	20.37	[2]

Таблица 2. Смещения (ΔR) ионов кислорода после замещения $Ce^{3+} \rightarrow Lu_1^{3+}$, Lu_2^{3+} в координационных полиэдрах LuO_7 и LuO_6 (R — межионное расстояние Ce–O)

Тип иона кислорода	$Ce^{3+} \rightarrow Lu_1^{3+}$		$Ce^{3+} \rightarrow Lu_2^{3+}$	
	$R, \text{Å}$	$\Delta R, \text{Å}$	$R, \text{Å}$	$\Delta R, \text{Å}$
O_1	2.301	+0.065	2.227	+0.072
O'_1	3.148	–0.049	–	–
O_2	2.110	+0.099	–	–
O'_2	2.396	+0.054	–	–
O_3	2.182	+0.072	2.252	+0.063
O_4	–	–	2.190	+0.074
O'_4	–	–	2.191	+0.082
O_5	2.089	+0.076	2.101	+0.084
O'_5	2.400	+0.074	2.244	+0.078

Таблица 3. Потенциалы Маделунга V_{mad} ионов в элементарной ячейке LSO в случае идеального кристалла и при замещении $Ce^{3+} \rightarrow Lu_2^{3+}$ в координационных полиэдрах LuO_7 и LuO_6

Тип иона	$V_{\text{mad}}, \text{a. u.}$		
	Идеальный кристалл	$Ce^{3+} \rightarrow Lu_1^{3+}$	$Ce^{3+} \rightarrow Lu_2^{3+}$
$Lu_1(\text{Ce})$	–1.151	–1.069	–
$Lu_2(\text{Ce})$	–1.172	–	–1.087
O_1	0.955	0.984	0.977
O'_1	0.955	0.977	–
O_2	0.962	0.988	–
O'_2	0.962	0.992	–
O_3	0.979	0.995	1.008
O_4	0.972	–	0.995
O'_4	0.972	–	1.001
O_5	0.822	0.838	0.847
O_5	0.822	0.837	0.838

В табл. 3 приведены потенциалы Маделунга (V_{max}) на ионах Lu_1 , Lu_2 и их ближайших соседях при последовательной замене Lu_1 на Ce^{3+} и Lu_2 на Ce^{3+} (в а.у.). Изменение потенциалов Маделунга обусловлено релаксацией ближайших ионов кислорода. Видно, что изменение потенциалов Маделунга в позициях Lu_1 , Lu_2 довольно значительно (достигает 0.1 а.у.), а в позициях ионов кислорода не превышает 0.03 а.у. Во всех случаях замена иона лютетия ионом церия приводит к увеличению значений потенциалов Маделунга на кислородных позициях.

Подчеркнем, что используемая методика применима к широкому классу низкосимметричных кристаллов, содержащих примесные и собственные дефекты. При этом получаемые результаты (помимо задач из области молекулярной статистики) являются неотъемлемой частью исходных данных для теоретических расчетов электронной структуры примесных кристаллов.

Работа была выполнена благодаря грантам Российского фонда фундаментальных исследований (№ 95-03-08021 и 96-02-19785-а) и Государственного комитета РФ по высшему образованию.

Список литературы

- [1] Н.А. Торопов, И.А. Бондарь, А.Н. Лазарев, Ю.И. Смолин. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Л. (1971). 230 с.
- [2] M.J.L. Sangster, A.M. Stoneham. *Phil. Mag.* **B43**, 4, 597 (1981).
- [3] R.A. Jackson, C.R.A. Catlow. *Molec. Simul.* **1**, 207 (1988).
- [4] G.V./ Lewis, C.R.A. Catlow. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 1149 (1985).
- [5] J.L. Gavartin, C.R.A. Catlow, A.L. Shluger, A.N. Varaksin, Yu.N. Kolmogorov. *Mod. Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 29 (1992).
- [6] J. Andriessen, A. Sobolev, A. Kuznetsov, H. Merenga, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. *Int. Conf. on Inorganic scintillators and their applications (SCINT-95)* (August 28–September 1, 1995) Delft, the Netherlands.