

Неэмпирические кластерные расчеты тензора градиентов электрического поля в иттрий-алюминиевом гранате $Y_3Al_5O_{12}$

© В.С. Касперович, Н.Г. Содель, М.Г. Шеляпина

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: kasper@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 9 ноября 2005 г.)

Методом Хартри–Фока в рамках неэмпирического кластерного подхода рассчитан тензор градиентов электрических полей (ГЭП) в месте расположения ядер алюминия в иттрий-алюминиевом гранате $Y_3Al_5O_{12}$. Показано, что тензор ГЭП в месте расположения Al_{tet} хорошо описывается при учете ближайшего окружения (кластер $[AlO_4]^{-5}$), тогда как для Al_{oct} важно влияние дальних ионов. Результаты сравниваются с имеющимися экспериментальными данными и результатами зонных расчетов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16731-а).

PACS: 31.15.Ar, 76.60.-k, 72.80.Sk

1. Введение

Синтетический иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) $Y_3Al_5O_{12}$ благодаря своим уникальным оптическим, механическим и тепловым свойствам является одним из наиболее распространенных материалов для твердотельных лазеров [1–3], применяется в акустоэлектронике, а в последнее время используется в качестве подложки при наращивании тонких пленок и гетероструктур. Его оптические, электрические, колебательные и упругие свойства интенсивно исследовались на протяжении нескольких десятилетий [4–6] и продолжают исследоваться в настоящее время. Кристалл $Y_3Al_5O_{12}$ допускает самые разнообразные изоморфные замещения. При этом синтезируется целый класс твердых растворов, свойства которых существенно зависят от химического состава и структурного порядка-беспорядка в распределении атомов по узлам кристаллической решетки. Одним из наиболее информативных методов исследования твердых растворов с неупорядоченностью в микро- и наномасштабах является метод ЯМР. Методики определения по спектрам ЯМР структурного порядка-беспорядка хорошо разработаны и успешно используются для парамагнитных кристаллов, в которых магнитные взаимодействия играют определяющую роль в формировании спектра ЯМР [7]. Для диамагнитных кристаллов, к которым относятся твердые растворы на основе ИАГ, такие как, например, $Y_3M_{5-x}Al_xO_{12}$ (где M — Al, Sc или Ga), эта методика неприменима. Для интерпретации экспериментальных результатов в этом случае необходимо реконструировать спектр ЯМР, рассчитав для различных моделей распределения атомов по узлам кристаллической решетки тензор градиентов электрического поля (ГЭП).

Из-за сложности кристаллической решетки $Y_3Al_5O_{12}$ неэмпирические расчеты ГЭП (методом Хартри–Фока с наложением периодических граничных условий [8]) и электронной плотности (зонным методом функционала плотности [9]) были выполнены лишь недавно.

Для расчета ГЭП и электронной структуры твердых растворов зонные методы неприемлемы. Построение свехрешетки требует огромных затрат машинного времени; кроме того, эти методы не позволяют передать локальные изменения в электронной плотности, возникающие при замещении атомов. Для решения такой задачи необходимо использовать кластерный подход, в котором кристалл моделируется небольшим фрагментом — кластером. Компоненты тензора ГЭП очень чувствительны к небольшим изменениям локальной электронной плотности и слабо зависят от трансляционной симметрии, поэтому применение кластерных расчетов представляется обоснованным. Данный подход успешно применялся для расчета тензора ГЭП в ряде оксидов [10,11].

Применение кластерного метода к расчету электронной плотности требует детального анализа структуры, размера кластеров и базисного набора волновых функций. Методику расчетов целесообразно отработать на примере бездефектного кристалла ИАГ, для которого корректность расчетов можно контролировать, не только сравнивая результаты с экспериментом [12,13], но и используя дополнительную информацию об эффективных зарядах ионов и распределении электронной плотности, полученную из зонных расчетов.

Целью настоящей работы является определение влияния структуры, размеров кластеров и базисных наборов волновых функций на величину тензора ГЭП и распределение электронной плотности в кристалле $Y_3Al_5O_{12}$, рассчитанные неэмпирическим кластерным методом Хартри–Фока–Рутана.

2. Кристаллическая структура

Иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ имеет объемно центрированную кубическую структуру (пространственная группа $Ia\bar{3}d$), параметр решетки $a = 12.008 \text{ \AA}$ [14]. Элементарная ячейка содержит восемь формульных

единиц, 160 атомов. В кристалле существуют два структурно-неэквивалентных атома алюминия: Al_{oct} занимает октаэдрическую позицию 16(a), точечная симметрия C_{3i} ; Al_{tet} находится в тетрагональной координации, позиция 24(d), точечная симметрия S_4 . Благодаря высокой симметрии позиций атомов алюминия тензор ГЭП характеризуется всего одной компонентой V_{zz} , что подтверждается экспериментом. Атом Y занимает позицию 24(c), и его ближайшее окружение представляет собой кислородный додекаэдр. Атом O занимает низкосимметричную позицию 96(h) с тремя структурными параметрами x, y, z . Кристаллическая структура $Y_3Al_5O_{12}$ может быть представлена как совокупность кислородных октаэдров и тетраэдров, содержащих атомы Al. Каждый октаэдр связан вершинами с шестью тетраэдрами. Образованные додекаэдрические пустоты заняты атомами Y.

3. Метод расчета

При проведении кластерных расчетов тензора ГЭП на алюминии в рамках метода Хартри–Фока–Рутана кристалл моделировался как кластерами, образованными наращиванием координационных сфер вокруг исследуемого атома алюминия (кластеры $[AlO_6]^{9-}$ – $[Al_{21}O_{42}Y_{12}]^{15+}$ для Al_{oct} и $[AlO_4]^{5-}$ – $[Al_{13}O_{44}Y_6]^{31-}$ для Al_{tet}), так и кластерами, составленными из кислородных полиэдров, окружающих атомы алюминия ($[Al_7O_{24}]^{27-}$, $[Al_5O_{24}]^{33-}$ для Al_{oct} и Al_{tet} соответственно). При этом граничные условия не учитывались и рассматривались кластеры с оборванными связями.

В качестве базисных функций на центральных атомах алюминия и на атомах кислорода первой координационной сферы использовались базисы высокого качества. Для Al применялись базисные наборы TZV (triple-zeta valence), TZV* (с одной поляризующей d -функцией), TZV** (с двумя поляризующими d -функциями), TZV++ (базис, дополненный двумя диффузными s - и p -функциями) и TZV++G(3df) (с двумя диффузными функциями, тремя поляризующими d -функциями и одной поляризующей f -функцией), а для кислорода — как базисы TZV, TZV*, TZV**, так и базисы 6-311G, 6-311G*, 6-311G**, 6-311++G, 6-311++G*, 6-311++G**. Для остальных атомов Al и O использовался базис DZV (double-zeta valence). Для атомов иттрия использовался минимальный базисный набор. Все расчеты проводились с помощью программы GAMESS [15].

4. Результаты расчетов и обсуждение

Как показали расчеты, проведенные кластерным методом Хартри–Фока в ряде оксидов [10,16], тензор ГЭП в месте расположения алюминия хорошо описывается уже с учетом ближайшего окружения — первой координационной сферы. Поэтому для ИАГ мы провели расчет тензора ГЭП в месте расположения Al_{oct} , рас-

смотрев первоначально минимальный кластер $[AlO_6]^{9-}$. В качестве базисных функций использовался набор TZV. Рассчитанный тензор ГЭП в 4 раза превышает его экспериментальное значение. Учет поляризующих и диффузных функций на атоме кислорода слабо влияет на величину тензора ГЭП, а использование базиса TZV++G(3df) хотя и приводит к уменьшению значения ГЭП почти в 2 раза, но физически некорректно отражает распределение электронной плотности в окрестности алюминия, что сказывается, в частности, на заряде алюминия, который составляет -7.4 а.у.

Как известно, величина тензора ГЭП очень чувствительна к небольшим изменениям геометрии ближайшего окружения. И возможно, отличие рассчитанного значения V_{zz} от эксперимента обусловлено неточностью определения структурных параметров. Для проверки этого предположения мы варьировали параметры решетки и координаты атомов кислорода в рамках погрешности, с которой они были определены в эксперименте [14], однако это не привело к существенному изменению тензора ГЭП на Al_{oct} . Кроме того, расчеты, проведенные ранее

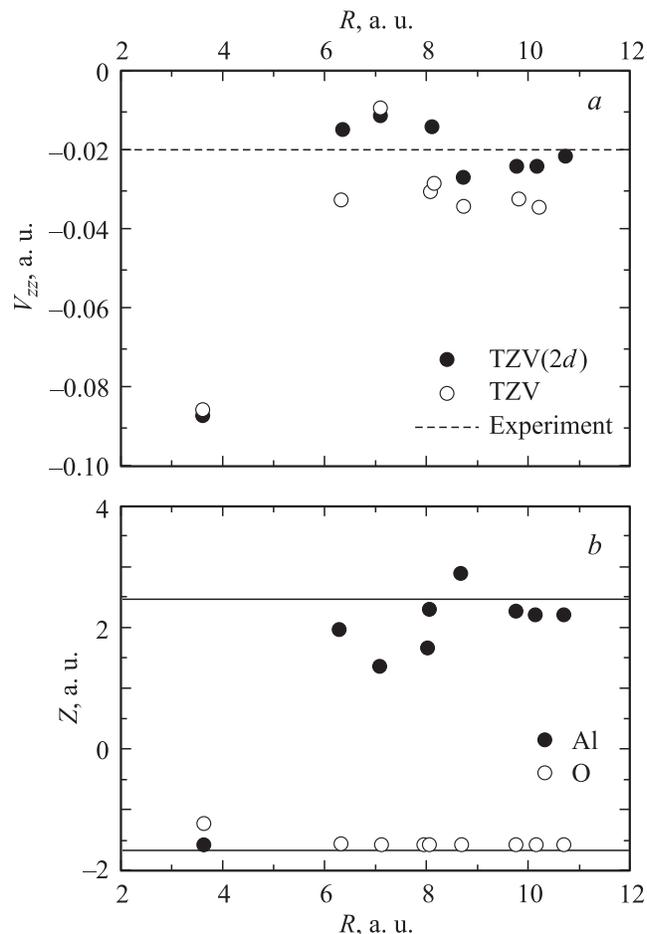


Рис. 1. Зависимость компоненты V_{zz} тензора ГЭП в октаэдрической позиции (a) и зарядов центрального атома алюминия и ближайшего к нему атома кислорода (b) от размера кластера. Сплошными линиями показаны результаты зонных расчетов [8].

Таблица 1. Главная компонента тензора ГЭП V_{zz} (в а.е.) в месте расположения Al_{oct} и Al_{tet} , рассчитанная с использованием различных базисных функций и кластеров (экспериментальное значение $|V_{zz}| = 0.01932 \pm 0.00004$ а.е. для октаэдрической позиции и $|V_{zz}| = 0.1851 \pm 0.0003$ а.е. для тетраэдрической, $Q_{Al} = 0.1403$ barn)

Кластер	TZV	TZV**	6-311G	6-311G*	6-311G*(^a)	6-311G**
$[AlO_6]^{9-}$	-0.0736	-0.0728	-0.0855	-0.0848	-0.0839	-0.0866
$[Al_{15}O_{36}Y_6]^{9-}$	-0.0318	-0.0224	-0.0323	-0.0280	-0.0270	-0.0238
$[Al_7O_{24}]^{27-}$ -полиэдр	-0.0690	-0.0454	-0.0736	-0.0584	-0.0550	-0.0454
$[AlO_4]^{5-}$	-0.2015	-0.2056	-0.2061	-0.2079	-0.2047	-0.2102
$[Al_9O_{32}Y_6]^{19-}$	-0.1708	-0.1906	-0.1685	-0.1757	-0.1858	-0.1856
$[Al_5O_{24}]^{33-}$ -полиэдр	-0.1895	-0.1926	-0.1859	-0.1872	-0.1845	-0.1904

(^a) Поляризирующие функции добавлены и на кислороде, и на центральном атоме алюминия.

зонным методом Хартри-Фока с использованием этих же параметров решетки, показали, что хорошее согласие с экспериментом достигается для обеих позиций атомов алюминия [8]. Там же было показано, что связь Al-O имеет преимущественно ионный характер, особенно для октаэдрической позиции. Для ионных кристаллов влияние ионов, расположенных на больших расстояниях от центрального атома, на тензор ГЭП может оказаться весьма существенным. Поэтому мы исследовали зависимость тензора ГЭП на Al_{oct} от размера кластера. Кластеры строились последовательным наращиванием координационных сфер. На рис. 1 представлена зависимость главной компоненты тензора ГЭП от радиуса R сферы, описывающей кластер. Мы рассмотрели кластеры вплоть до $[Al_{21}O_{42}Y_{12}]^{15+}$, который соответствует $R = 9.6$ а.е. Видно, что учет уже второй координационной сферы приводит к улучшению согласия с экспериментом. При дальнейшем увеличении R наблюдаются флуктуации вокруг $V_{zz} = -0.02$ а.е., которые начиная с кластера $[Al_{15}O_{36}Y_6]^{9-}$ не превышают 6%.

На рис. 1 также приведена зависимость от R рассчитанных кластерным методом зарядов на центральном атоме алюминия и ближайших атомах кислорода. Видно, что заряд на атомах кислорода меняется слабо. Различие существенно лишь для минимального кластера $[AlO_6]^{9-}$, когда часть связей кислорода оборвана. Для алюминия наблюдается большой разброс в значениях заряда, однако начиная с кластера $[Al_{15}O_{36}Y_6]^{9-}$ ($R = 8.8$ а.е.) ни на Al, ни на O заряды существенно не меняются и составляют 2.2 и -1.5 а.е. соответственно, что согласуется с результатами зонных расчетов [8].

Для кластера $[Al_{15}O_{36}Y_6]^{9-}$ мы исследовали влияние выбора базиса на ближайших к Al_{oct} атомах кислорода на рассчитанный тензор ГЭП. Результаты приведены в табл. 1. Введение поляризирующих функций на кислороде (с экспонентами 2.584 и 0.646) существенно изменяет значения тензора ГЭП, и для кластера $[Al_{15}O_{36}Y_6]^{9-}$ использование на кислороде базиса TZV** приводит к наилучшему согласию с экспериментом. Для кластера $[AlO_6]^{9-}$ хотя введение поляризирующих функций и понижает рассчитанный ГЭП, но различие с экспериментальным значением все еще остается чрезмерно большим. Введение поляризирующих функций на центральном атоме

алюминия мало влияет на V_{zz} . Влияние диффузных функций на тензор ГЭП (базис 6-311G**) также несущественно.

Таким образом, в данном случае оптимальным является использование на центральном атоме алюминия базиса TZV, а на ближайших атомах кислорода — базиса TZV**.

Выше приведены результаты расчетов для кластеров, вписанных в сферу. Однако кластеры могут быть образованы и путем построения кислородных полиэдров вокруг

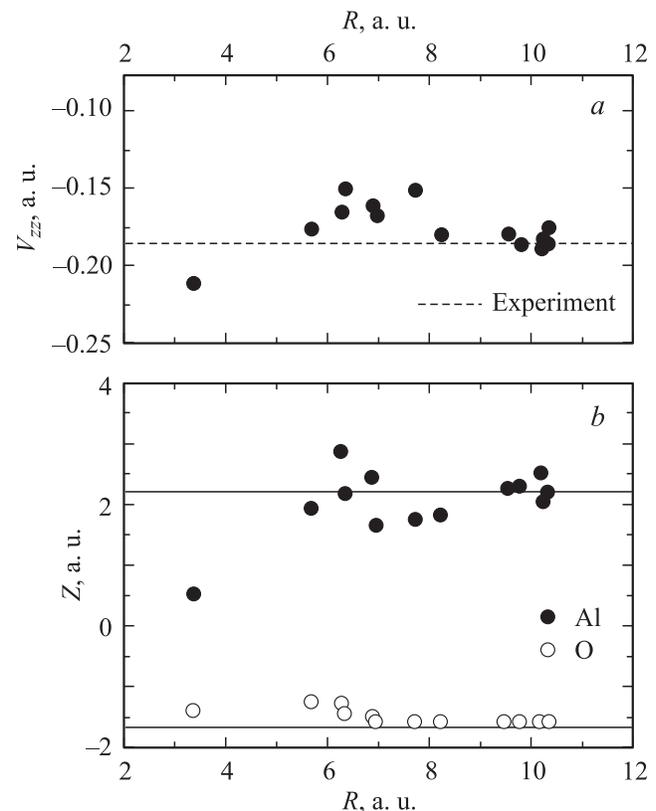


Рис. 2. Зависимость компоненты V_{zz} тензора ГЭП в тетраэдрической композиции (а) и зарядов центрального атома алюминия и ближайшего к нему атома кислорода (б) от размера кластера. Сплошными линиями показаны результаты зонных расчетов [8].

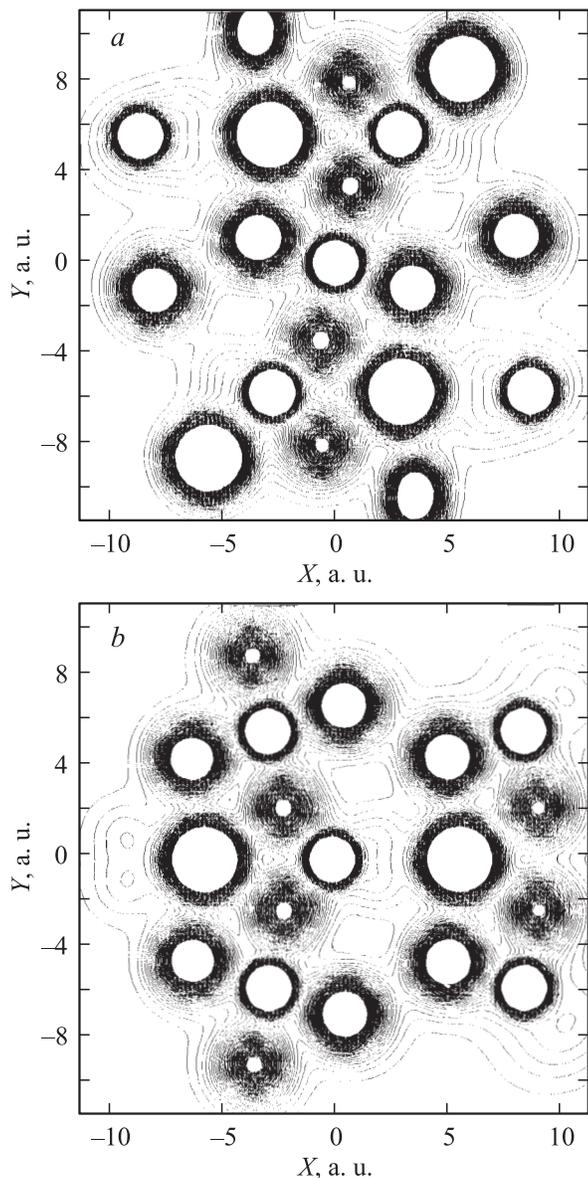


Рис. 3. Карта распределения электронной плотности в плоскости (001) вокруг октаэдрической (а) и тетраэдрической (б) позиций атома алюминия. Изолинии соответствуют электронной плотности в интервале от 0.005 до 0.25 а.е. с шагом 0.005 а.е.

атомов алюминия. Так, например, кластер $[\text{Al}_7\text{O}_{24}]^{27-}$ включает кислородный октаэдр, который вершинами соединен с шестью тетраэдрами, с атомами Al_{tetr} внутри. В кристалле в областях между кислородными тетраэдрами и октаэдром находятся ионы Al_{oct} и Y. Вследствие точечной симметрии Al_{oct} их электростатический вклад в ГЭП на центральном Al_{oct} взаимокompенсирется. Это в некоторой мере оправдывает исключение их из рассмотрения в данном случае. Однако вычисленные для этой модели значения ГЭП с использованием различных базисов превышают экспериментальное значение в 2 раза и более. Результаты этих расчетов также показаны в табл. 1.

Аналогичное исследование зависимости тензора ГЭП от размера кластера и выбора базисных функций было проведено и для Al_{tetr} . Результаты расчетов зависимости V_{zz} и зарядов на атомах алюминия и кислорода от R приведены на рис. 2. Видно, что для тетраэдрической позиции Al_{tetr} уже расчет в минимальном кластере приводит к значению тензора ГЭП, близкому к эксперименту. Наилучшее согласие достигается для кластера $[\text{Al}_9\text{O}_{32}\text{Y}_6]^{19-}$, и для него было исследовано влияние базиса на тензор ГЭП (табл. 1). Этот кластер интересен еще и тем, что он включает в себя полностью кислородные полиэдры вокруг четырех ближайших атомов Al_{oct} и может быть использован при расчете ГЭП в смешанных алюминиевых гранатах, когда Al_{oct} замещен другим атомом, например Sc или Ga.

Расчитанное для максимальных кластеров распределение электронной плотности вокруг октаэдрической и тетраэдрической позиции алюминия в плоскости (001) представлено на рис. 3. Видно, что распределение электронной плотности отражает локальную симметрию каждой позиции. Форма зарядового распределения вокруг атомов не является сферически-симметричной. Особенно сильно искажены электронные оболочки атомов кислорода. Рассчитанное нами распределение электронной плотности в окрестности 5 а.е. хорошо согласуется с результатами расчетов, выполненных в рамках зонного метода функционала плотности [9]. Некоторое различие наблюдается в зарядовом распределении в окрестности атома иттрия, что, возможно, связано с использованием в наших расчетах минимального базиса для атома иттрия.

Разработанную модель расчета мы использовали для вычисления тензора ГЭП и распределения электронной плотности в других гранатах: $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$. Структурные параметры для этих расчетов были взяты из работ [14,17]. В этих кристаллах тензор ГЭП в месте расположения атомов галлия и скандия был рассчитан для кластеров $[\text{Ga}_{15}\text{O}_{36}\text{Y}_6]^{9-}$, $[\text{Al}_6\text{Sc}_9\text{O}_{36}\text{Y}_6]^{9-}$

Таблица 2. Главная компонента тензора ГЭП V_{zz} (а.е.) в октаэдрической и тетраэдрической позициях в кристаллах $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$

Кластер	Теория	Эксперимент*
	Al_{oct}	
$[\text{GaO}_6]^{9-}$	-0.29517	0.159 ± 0.002
$[\text{Ga}_{15}\text{O}_{36}\text{Y}_6]^{9-}$	-0.177960	
$[\text{ScO}_6]^{9-}$	-0.208	0.17 ± 0.03
$[\text{Al}_6\text{Sc}_9\text{O}_{36}\text{Y}_6]^{9-}$	-0.16379	
	Al_{tetr}	
$[\text{GaO}_4]^{5-}$	-0.5864	0.507 ± 0.001
$[\text{Ga}_9\text{O}_{32}\text{Y}_6]^{19-}$	-0.5535	
$[\text{AlO}_4]^{5-}$	-0.23496	0.20 ± 0.03
$[\text{Al}_5\text{Sc}_4\text{O}_{32}\text{Y}_6]^{19-}$	-0.220870	

* Приведен $|V_{zz}|$.

(октаэдрическая позиция центрального атома), а в месте расположения атомов галлия и алюминия — для кластеров $[\text{Ga}_9\text{O}_{32}\text{Y}_6]^{19-}$, $[\text{Al}_5\text{Sc}_4\text{O}_{32}\text{Y}_6]^{19-}$ (тетраэдрическая позиция центрального атома). В качестве базисных функций на центральных атомах галлия, скандия и алюминия использовались базисы TZV, на атомах кислорода первой координатной сферы — базис TZV**, на остальных атомах кислорода — базис DZV, а на атомах иттрия — минимальный базисный набор. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом [18,19] как для тетраэдрической, так и для октаэдрической позиции центрального атома (табл. 2). Это доказывает корректность выбранной модели расчета. Следует отметить, что впервые неэмпирический метод Хартри–Фока использован для расчета тензора ГЭП и электронной плотности в кристаллах $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$.

5. Заключение

Проведенные расчеты показали, что кластерный подход позволяет адекватно описать распределение электронной плотности и тензор ГЭП в ИАГ и может быть использован при исследовании смешанных твердых растворов на его основе. Разработанная кластерная модель (форма и размер кластера, выбор базисных функций) была успешно применена для расчета тензора ГЭП и электронной плотности в кристаллах $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$.

Список литературы

- [1] R.C. Powell. *Physics of solid state laser materials*. AIP, N. Y. (1998).
- [2] R.A. Fields, M. Birnbaum, C.L. Fincher. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1885 (1987).
- [3] A.A. Kaminskii. *Crystalline lasers: physical processes and operating schemes*. CRC Press, Boca Raton (1996).
- [4] J.P. Hurrell, S.P.S. Porto, I.F. Chan, S.S. Mirta, R.P. Bauman. *Phys. Rev.* **173**, 851 (1968).
- [5] T. Tomiki, Y. Ganaha, T. Shikenbrau, T. Futemma, M. Yuri, Y. Aiura, H. Fukutani, H. Kato, J. Tamashiro, T. Miyahara, A. Yonesu. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 1388 (1993).
- [6] P.R. Stoddart, P.E. Ngoepe, P.M. Mjwara, J.D. Comis, G.A. Saunders. *J. Appl. Phys.* **73**, 7298 (1993).
- [7] E.V. Charnaya, N.A. Grigor'eva, S.N. Ivanov, V.S. Kasperovich, E.N. Khazanov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **213**, 433 (1999).
- [8] M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, P. Wolfers. *J. Phys. Chem. Sol.* **67**, 720 (2006).
- [9] Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **59**, 10 530 (1999).
- [10] Л.С. Воротилова, Б.Ф. Щеголев, Л.В. Дмитриева. *ФТТ* **33**, 1527 (1991).
- [11] M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich, B.F. Shchegolev, E.V. Charnaya. *Phys. Stat. Sol. (b)* **225**, 171 (2001).
- [12] K.C. Brog, W.H. Jones, C.M. Verber. *Phys. Lett.* **20**, 258 (1966).
- [13] P. Florian, M. Gervais, A. Douy, Massiot, J.P. Coutures. *J. Phys. Chem. B* **105**, 379 (2001).

- [14] Е.В. Жариков, А.И. Загуменный, Г.М. Кузьмичева, Г.Б. Лутц, Б.В. Мухин, В.А. Сарин, С.Н. Струев. *ЖНХ* **38**, 58 (1993).
- [15] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [16] Л.С. Воротилова, Л.В. Дмитриева, О.Е. Квятковский, Б.Ф. Щеголев. *ФТТ* **39**, 618 (1997).
- [17] N. Gautier, M. Gervais, C. Landron, D. Massiot, J.P. Coutures. *Phys. Stat. Sol. (a)* **165**, 329 (1998).
- [18] T. Vosegaard, D. Massiot, N. Gautier, H.J. Jakobsen. *Inorg. Chem.* **36**, 2446 (1997).
- [19] A. Tien, E.V. Charnaya, S.Y. Sun, R.R. Wu, S.N. Ivanov, E.N. Khazanov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **233**, 222 (2002).