

08,04

Энергетическое обоснование образования димеров иттербия в монокристаллах форстерита

© В.Б. Дудникова¹, Е.В. Жариков², Д.А. Лис², Н.Н. Еремин¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 12 декабря 2018 г.

Принята к публикации 12 декабря 2018 г.)

Проведено структурное компьютерное моделирование иттербийсодержащих кристаллов форстерита. Моделирование проводилось методом межатомных потенциалов с использованием программного комплекса GULP 4.1 (General Utility Lattice Program). Рассмотрены разные механизмы растворения иттербия в кристаллах форстерита, рассчитаны энергии растворения изолированных дефектов, а также заряженных и нейтральных кластеров различной конфигурации. Результаты расчета свидетельствуют о том, что образование кластеров иттербия с магниевой вакансией дает существенный выигрыш в энергии растворения. Образование нейтральных кластеров (димеров) в позиции M1: $(Yb_{Mg1} \nu_{Mg1} Yb_{Mg1})^{\times}$ дает энергетический выигрыш в 1.7 eV по сравнению со статистическим распределением дефектов. В результате моделирования показана энергетическая обусловленность образования димеров иттербия в кристаллах форстерита и предложена модель наиболее энергетически выгодного центра для позиции M1 — димера, состоящего из пары ионов трехвалентного иттербия с магниевой вакансией между ними, которые образуют цепочку, параллельную кристаллографической оси c .

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00517) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-07-01144 А).

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47422.339

1. Введение

Диэлектрические кристаллы с димерными центрами редкоземельных ионов представляют интерес для реализации устройств квантовой информатики. В этом отношении весьма интересными свойствами обладают кристаллы форстерита, легированного ионами иттербия [1]. В работе [1] методом стационарной и импульсной ЭПР-спектроскопии в X -диапазоне исследованы парамагнитные центры, образованные примесными ионами Yb^{3+} в синтетическом форстерите (Mg_2SiO_4). Эти центры представляют собой одиночные ионы, замещающие магний в двух различных кристаллографических позициях, обозначаемых M1 и M2, и димерные ассоциаты, образованные двумя ионами Yb^{3+} в близлежащих позициях M1. Установлено, что имеется ярко выраженный механизм, благоприятствующий самоорганизации ионов иттербия в димерные ассоциаты. В настоящей работе подробно излагаются результаты структурного компьютерного моделирования для объяснения причин образования димерных центров в кристаллах $Mg_2SiO_4:Yb$ и выбора наиболее энергетически выгодной конфигурации этих центров.

2. Методика моделирования

Моделирование кристаллов форстерита, в основу которого положена процедура минимизации энергии межатомных взаимодействий в структуре, было проведено с помощью программы GULP 4.1 (General Utility Lattice Program) [2]. Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных межатомных потенциалов, которые описывают взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j является алгебраической суммой нескольких составляющих:

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6.$$

Первый член представляет собой кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний учитывает ван-дер-ваальсово взаимодействие, R_{ij} — межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , c_{ij} — параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в вычислениях составляла 12 Å.

Мы использовали формальные заряды ионов ($q_{Mg} = +2e$, $q_{Si} = +4e$, $q_{Yb} = +3e$, $q_O = -2e$). Однако известно, что химические связи в Mg_2SiO_4 не могут быть адекватно описаны с помощью чисто ионной модели. Один из эффективных способов введения поправки

на частичную ковалентность связей состоит в учете поляризуемости отдельных ионов, чаще всего анионов. Мы учитывали поляризуемость кислородных ионов O^{2-} с помощью так называемой „оболочечной модели“ [3]. В этом подходе ионы описываются как точечные положительно заряженные остовы, содержащие всю массу атома и окруженные отрицательно заряженной оболочкой, которая имитирует валентное электронное облако. Остов и оболочка связаны гармонической упругой константой χ_i :

$$U_i^s = (1/2)\chi_i l_i^2,$$

где l_i — расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

Трехчастичное взаимодействие (ijk) ионов в связях O—Si—O в тетраэдрах SiO_4 было учтено с помощью потенциала изгиба связи

$$U_{ijk} = (1/2)\alpha_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_o)^2,$$

где α_{ijk} — эмпирическая константа, θ_{ijk} — равновесный угол между связями, θ_o — угол в правильном тетраэдре (109.47°).

Использованные значения параметров потенциалов взаимодействия представлены в табл. 1. Для взаимодействия Yb—Os они взяты из работы [4], для остальных параметров взаимодействия использовались позиционно-зависимые значения параметров взаимодействия, полученные в работе [5].

Для оценки энергии дефектов в форстерите рассчитывалась энергия оптимизированной структурной модели кристалла. Энергия дефекта зависит от его взаимодействия с окружающей матрицей и определяется в результате минимизации статической энергии кристалла, содержащего дефект, при изменении положения атомов и дипольных моментов вокруг дефекта. Эта энергия представляет собой разницу между энергией кристалла, нарушенного (искаженного) дефектом, и энергией бездефектного кристалла.

Расчеты проводились по методике Мотта—Литтлтона [6], где вокруг дефекта выделяются две сферические области, с радиусами R_1 и R_2 , $R_1 < R_2$. В области R_1 , непосредственно примыкающей к дефекту, энергия взаимодействия рассчитывается точно, путем решения уравнений для всех сил, действующих на каждый атом, с условием, чтобы их сумма была равна нулю. В промежуточной области между R_1 и R_2 энергия рассчитывается как функция смещений атомов в гармоническом приближении. В остальной части кристалла, которая рассматривается как диэлектрический континуум, оценивается поляризующее действие, обусловленное зарядом, расположенным в центре дефекта. В наших расчетах центральная область с радиусом $R_1 = 10 \text{ \AA}$ включала более 600 атомов, следующая за ней сфера имела радиус $R_2 = 18 \text{ \AA}$ и содержала более 3000 атомов.

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомных взаимодействий в кристаллах $Mg_2SiO_4:Yb$ (O_C — остов, O_S — валентная оболочка иона кислорода)

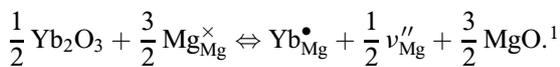
Связь	Параметры взаимодействия	
	Mg1—O1 _S	A, eV
	ρ , Å	0.295
Mg1—O2 _S	A, eV	1341
	ρ , Å	0.295
Mg1—O3 _S	A, eV	1480
	ρ , Å	0.295
Mg2—O1 _S	A, eV	1310
	ρ , Å	0.295
Mg2—O2 _S	A, eV	1315
	ρ , Å	0.295
Mg2—O3 _S	A, eV	1358
	ρ , Å	0.295
Yb—O _S	A, eV	1309.6
	ρ , Å	0.3462
Si—O1 _S	A, eV	1283.908
	ρ , Å	0.3205
	C, eV Å ⁶	10.6616
Si—O2 _S	A, eV	1280
	ρ , Å	0.3205
	C, eV Å ⁶	10.6616
Si—O3 _S	A, eV	1283.9073
	ρ , Å	0.3205
	C, eV Å ⁶	10.6616
O _S —O _S	A, eV	22764.3
	ρ , Å	0.149
	C, eV Å ⁶	27.88
Оболочечная модель для атомов кислорода		
O _S —O _C	χ , eV Å ⁻²	74.9204
Трехчастичные взаимодействия		
O _S —Si—O _S	α , eV rad ⁻²	2.09724

3. Результаты и их обсуждение

Растворение примесей в кристалле можно рассмотреть с помощью реакций обмена между кристаллической фазой и расплавом, содержащим основной и примесный компоненты в форме оксидов. Иттербий

находится в форстерите в трехвалентном состоянии, при этом, его вхождение в октаэдрические позиции структуры происходит по гетеровалентному механизму. При гетеровалентном замещении магния трехвалентным иттербием образуется примесный дефект с избыточным положительным зарядом, который необходимо скомпенсировать. При отсутствии специально вводимых компенсаторов замещение на два трехвалентных иона иттербия происходит за счет удаления трех двухвалентных ионов магния с образованием одной магниевой вакансии. При этом точечные дефекты (примесные ионы иттербия и магниевая вакансия) могут распределяться статистически, а также образовывать заряженные или нейтральные кластеры.

При статистическом распределении дефектов процесс гетеровалентного замещения может быть представлен следующим образом



Энергия этого процесса в расчете на один ион иттербия может быть получена из соотношения

$$E_S = \frac{1}{2} E_d (2\text{Yb}_{\text{Mg}}^{\bullet} + v_{\text{Mg}}'') + \frac{3}{2} E_{str.}(\text{MgO}) - \frac{1}{2} E_{str.}(\text{Yb}_2\text{O}_3),$$

где E_d — энергии соответствующих дефектов в форстерите, при этом невзаимодействующие дефекты (находящиеся в скобках) будем обозначать отделенными друг от друга знаком плюс. $E_{str.}$ — энергии решетки оксидов, которые по результатам расчета составляют -41.3 и -136.8 eV для MgO и Yb_2O_3 соответственно. Результаты расчета энергии одиночных дефектов, участвующих в процессе растворения иттербия и энергии растворения иттербия в расчете на один ион при статистическом распределении дефектов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что образование вакансии магния в позиции M1, выгоднее, чем в позиции M2. Этот вывод подтверждают также квантово-механические оценки [8]. Согласно нашим расчетным данным, одиночный дефект иттербия в позиции M2 энергетически более выгоден, чем в позиции M1. Наименьшая энергия растворения изолированных дефектов составляет 2 eV, что соответствует случаю, когда ион иттербия локализуется в позиции M2, а магниевая вакансия — в позиции M1 (см. табл. 2).

Разноименно заряженные дефекты притягиваются и могут образовывать кластеры. Влияние кластеризации рассмотрим на примере ионов иттербия, локализованных в позиции M1, кластеры (димеры) которых были обнаружены, как уже упоминалось выше, при ЭПР исследовании этих кристаллов. В случае, когда ион иттербия и магниевая вакансия располагаются рядом,

¹ Здесь и далее приняты обозначения, предложенные Креггером [7]: нижний индекс соответствует позиции дефекта в кристалле, верхний — эффективному избыточному положительному (\bullet), избыточному отрицательному ($'$) или нейтральному (\times) заряду по отношению к заряду соответствующей позиции в матрице, v — вакансия.

Таблица 2. Энергии дефектов (E_d) и энергии растворения (E_S) иттербия в виде изолированных дефектов в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Yb}$

Дефекты	E_d , eV	E_S , eV
$v_{\text{Mg}1}''$	24.1	
$v_{\text{Mg}2}''$	26.4	
$\text{Yb}_{\text{Mg}1}^{\bullet}$	-16.0	
$\text{Yb}_{\text{Mg}2}^{\bullet}$	-16.5	
$\text{Yb}_{\text{Mg}1}^{\bullet} + \frac{1}{2} v_{\text{Mg}1}''$		2.5
$\text{Yb}_{\text{Mg}1}^{\bullet} + \frac{1}{2} v_{\text{Mg}2}''$		3.6
$\text{Yb}_{\text{Mg}2}^{\bullet} + \frac{1}{2} v_{\text{Mg}1}''$		2.0
$\text{Yb}_{\text{Mg}2}^{\bullet} + \frac{1}{2} v_{\text{Mg}2}''$		3.2

может образовываться заряженный кластер, который имеет отрицательный заряд по сравнению с ненарушенной решеткой. Этот заряд может быть скомпенсирован не связанным в кластер удаленным вторым ионом иттербия. Энергия растворения для этого процесса может быть рассчитана следующим образом:

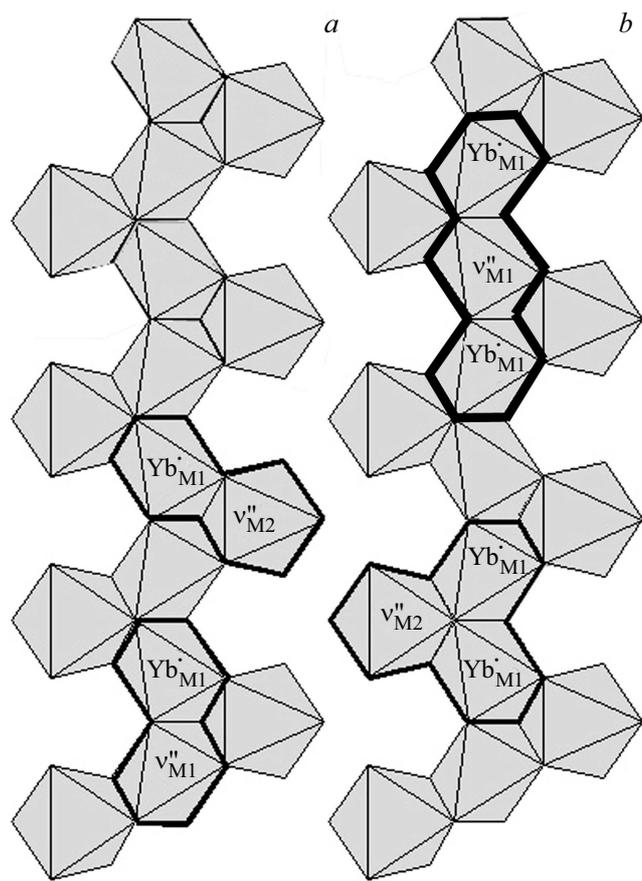
$$E_S = \frac{1}{2} E_d [(\text{Yb}_{\text{Mg}1} v_{\text{Mg}1})' + \text{Yb}_{\text{Mg}1}^{\bullet}] + \frac{3}{2} E_{str.}(\text{MgO}) - \frac{1}{2} E_{str.}(\text{Yb}_2\text{O}_3).$$

(При обозначении кластеров рядом расположенные дефекты заключены в круглые скобки с указанием результирующего заряда кластера)

Магниевая вакансия может также располагаться рядом с двумя ионами иттербия, образуя в этом случае нейтральный кластер (димер). Энергия растворения этого кластера

$$E_S = \frac{1}{2} E_d (\text{Yb}_{\text{Mg}1} v_{\text{Mg}1} \text{Yb}_{\text{Mg}1})^{\times} + \frac{3}{2} E_{str.}(\text{MgO}) - \frac{1}{2} E_{str.}(\text{Yb}_2\text{O}_3).$$

Структуры разных кластеров ионов иттербия, занимающих позицию M1, с магниевой вакансией представлены на рисунке. В левой колонке рисунка представлены заряженные ассоциаты, а в правой — нейтральные ассоциаты (димеры). Энергии заряженных и нейтральных кластеров различной конфигурации, энергии ассоциации в этих кластерах, представляющие собой разницу между энергией кластера и энергией соответствующих изолированных дефектов, а также энергии растворения иттербия в виде кластера в расчете на один ион представлены в табл. 3. За счет энергии ассоциации при образовании заряженных кластеров энергия кристалла уменьшается на 1.9 и 0.6 eV при локализации вакансии магния в



Структура кластеров иттербия Yb_{Mg1} в форстерите. (а) — заряженные ассоциаты, (б) — нейтральные ассоциаты-димеры.

позиции M1 и M2 соответственно. В то же время, образование нейтральных димеров понижает энергию кристалла на 3.4 и 3.3 eV для случаев вакансии магния в M1 и M2. Что демонстрирует энергетическую выгодность образования ассоциатов иттербия в кристаллах форстерита.

Таблица 3. Энергии дефектов (E_d), энергии ассоциации в кластерах (E_{as}) и энергии растворения ионов Yb^{3+} в виде кластеров (E_S) (в расчете на один ион иттербия в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Yb}$)

Дефекты	E_d , eV	E_{as} , eV	E_S , eV
$(\nu_{\text{Mg1}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})'$	6.2	1.9	
$(\nu_{\text{Mg2}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})'$	9.8	0.6	
$(\text{Yb}_{\text{Mg1}}\nu_{\text{Mg1}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})^\times$	-11.3	3.4	
$(\text{Yb}_{\text{Mg1}}\nu_{\text{Mg2}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})^\times$	-8.9	3.3	
$\frac{1}{2}[(\nu_{\text{Mg1}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})' + \text{Yb}_{\text{Mg1}}^\bullet]$			1.6
$\frac{1}{2}[(\nu_{\text{Mg2}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})' + \text{Yb}_{\text{Mg1}}^\bullet]$			3.4
$\frac{1}{2}(\text{Yb}_{\text{Mg1}}\nu_{\text{Mg1}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})^\times$			0.8
$\frac{1}{2}(\text{Yb}_{\text{Mg1}}\nu_{\text{Mg2}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})^\times$			2.0

Результаты расчета свидетельствуют о том, что образование кластеров иттербия с магниевой вакансией дает существенный выигрыш в энергии растворения. Кластеры, в которых вакансия магния занимает позицию M2, менее энергетически выгодны по сравнению с теми, где вакансия локализована в позиции M1.

Таким образом, наиболее энергетически выгодно образование нейтральных кластеров (димеров) $(\text{Yb}_{\text{Mg1}}\nu_{\text{Mg1}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})^\times$. Димеры $(\text{Yb}_{\text{Mg1}}\nu_{\text{Mg1}}\text{Yb}_{\text{Mg1}})^\times$ на рисунке, выделены жирными линиями. Если ионы иттербия и компенсирующая магниевая вакансия являются изолированными дефектами (статистическое распределение), то энергия растворения в расчете на один ион иттербия составляет 2.5 eV (см. табл. 2). При образовании димера (локальная компенсация заряда) энергия растворения иттербия вместе с дефектом, компенсирующим электронейтральность, составляет 0.8 eV (в расчете на один ион иттербия), т.е. уменьшается на 1.7 eV по сравнению с их статистическим распределением.

4. Заключение

С использованием позиционно-зависимых потенциалов межатомного взаимодействия проведено атомистическое моделирование кристаллов форстерита, легированного ионами иттербия. Рассчитаны энергии растворения изолированных дефектов, а также заряженных и нейтральных кластеров различной конфигурации. В результате моделирования показана энергетическая обусловленность образования димеров иттербия в кристаллах форстерита и обоснована модель наиболее энергетически выгодного центра иттербия в позиции M1 — димера, состоящего из пары ионов трехвалентного иттербия с магниевой вакансией между ними, которые замещают три магниевых иона образуя цепочку, параллельную кристаллографической оси c .

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова

Список литературы

- [1] В.Ф. Тарасов, А.А. Суханов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, К.А. Субботин. Письма в ЖЭТФ **106**, 2, 78 (2017).
- [2] J. Gale, A.L. Rohl. Mol. Simul. **29**, 5, 291 (2003).
- [3] B.G. Dick, A.W. Overhauser. Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
- [4] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow. J. Phys C **18**, 1149 (1985).
- [5] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов, Е.В. Жариков. ФТТ **56**, 1327 (2014).
- [6] N.F. Mott, M.J. Littleton. Trans. Faraday Soc. **34**, 485 (1938).
- [7] Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. Мир, М. (1969). 654 с.
- [8] J. Brodholt. Am. Mineralogist **82**, 1049 (1997).

Редактор Т.Н. Василевская