

02

## Влияние ионов $\text{In}^{3+}$ и $\text{Ga}^{3+}$ на запрещенную зону кристаллов щелочно-земельных фторидов: неэмпирический расчет

© А.С. Мясникова<sup>1</sup>, А.И. Богданов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033 Иркутск, Россия

<sup>2</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074 Иркутск, Россия

e-mail: sasham@igc.irk.ru

Поступила в Редакцию 12.11.2018 г.

В окончательной редакции 12.11.2018 г.

Принята к публикации 04.12.2018 г.

Представлены результаты неэмпирических квантово-химических расчетов кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , активированных ионами  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ . Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса VASP. Проведена оценка ширины запрещенной зоны бездефектных кристаллов разными методами, оценка влияния примесных ионов на ширину запрещенной зоны, а также исследована возможность избавления от неглубоких ловушек путем введения примеси индия или галлия.

DOI: 10.21883/OS.2019.04.47511.331-18

### Введение

Согласно современным представлениям о взаимодействии излучения с веществом связанные электронно-дырочные образования, а именно экситоны большого радиуса, образуются еще на этапе релаксации электронов и дырок за первые пикосекунды, когда возбуждение электронной подсистемы уже трансформировалось в горячие электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны [1]. При этом наиболее эффективным механизмом передачи энергии активатору, приводящим к свечению сцинтиллятора, является механизм последовательного захвата носителей заряда активатором и последующей их рекомбинации.

На этапе, где происходит транспортировка электронов и дырок к центрам рекомбинации, проявляется отрицательная роль ловушечных состояний. Они захватывают электроны или дырки на сравнительно неглубокие относительно зон энергетические уровни. Это означает, что захваченные носители с большей вероятностью будут термически активированы назад в зону, чем дождутся второго носителя противоположного знака для окончательной рекомбинации. Подобные ловушки затягивают процесс высвечивания, что ухудшает временное разрешение сцинтиллятора и его световой выход. Этот процесс был хорошо показан в работе [2], где было показано увеличение светового выхода для кристаллов  $\text{SrF}_2\text{—Ce}^{3+}$  при измерении его из спектра рентгенолюминесценции (33970 Photon/MeV) по сравнению с измерением из амплитудно-импульсного спектра (13760 Photon/MeV). Авторы работы [2] предположили, что такая разница в световом выходе обусловлена наличием неглубоких электронных ловушек, которые затягивают время свечения. Поэтому для повышения качества сцинтилляторов ловушки необходимо либо вообще ликвидировать

в процессе роста кристалла [3], либо уменьшить их сечение захвата целенаправленным размещением еще одного структурного дефекта рядом с ловушкой [4].

Существует еще один способ избавления от неглубоких ловушек: введение соактиватора с высоким третьим потенциалом ионизации, что приводит к некоторым изменениям зонной структуры кристалла: смещение зон, сужение запрещенной зоны или расширение зоны проводимости, что зависит от матрицы, активатора и концентрации активатора. Такое уменьшение влияния неглубоких ловушек при введении соактиватора  $\text{Ga}^{3+}$  хорошо показано для  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в работе [5]. В настоящее время существует ряд работ, показывающих улучшение сцинтилляционных характеристик некоторых кристаллов при введении соактиватора [6–9]. Таким образом, в случае удачного избавления от ловушек можно ожидать улучшения временных характеристик сцинтилляторов на основе щелочно-земельных фторидов [2,10].

В настоящей работе приводятся результаты расчетно-теоретического исследования влияния введения активатора (в данном случае ионов  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ ) на запрещенную зону кристаллов щелочно-земельных фторидов. Показано, что даже небольшое количество активатора существенно уменьшает запрещенную зону и может приводить к уменьшению числа ловушек, а значит, и к улучшению сцинтилляционных характеристик кристаллов.

### Методология расчетов

Неэмпирические расчеты кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  с примесью  $\text{In}^{3+}$  проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса VASP [11] на вычислительном кластере

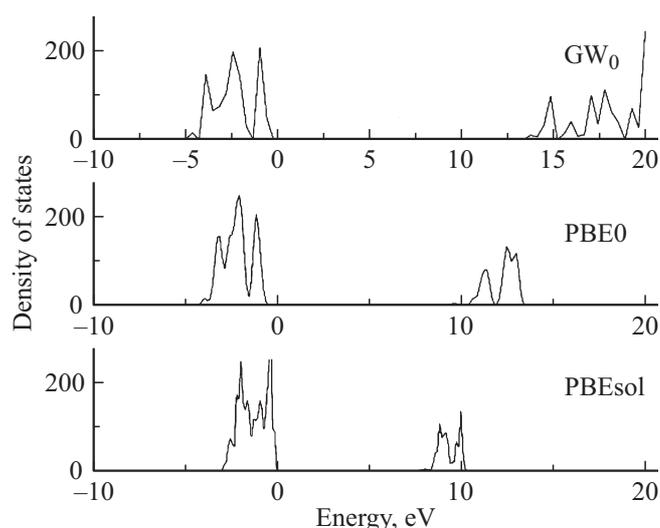
„Академик В.М. Матросов“ [12]. Для расчетов была построена суперячейка  $2 \times 2 \times 2$  (96 атомов), в которой один из двухвалентных щелочно-земельных атомов был заменен на атом  $\text{In}^{3+}$  или  $\text{Ga}^{3+}$ . Для зарядовой компенсации трехвалентного иона вблизи примесного иона по симметрии  $C_{4v}$  был расположен междуузельный атом фтора. Позиции атомов и симметрия кристаллов были взяты из базы ICSD [13].

Расчеты оптимизации геометрии были проведены в рамках градиентной аппроксимации с использованием обменно-корреляционного функционала PBEsol [14]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по Г-центрированной сетке из  $8k$ -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Оптимизация геометрии проводилась с сохранением формы и объема ячейки. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между двумя итерациями не превышала  $10^{-6}$  eV.

Расчеты ширины запрещенной зоны кристаллов щелочно-земельных фторидов были выполнены как методом PBEsol, так и с помощью гибридного функционала PBE0 [15] и приближения  $\text{GW}_0$  [16,17]. Величина запрещенной зоны оценивалась как разница в энергиях между наиболее высоколежащим занятым и наиболее низколежащим свободным состояниями. Известно, что использование функционала плотности PBEsol для расчетов в полупроводниках и диэлектриках приводит к делокализованным электронным состояниям и соответственно к заниженным величинам энергии запрещенной зоны [18]. Однако использование гибридного функционала и такого метода, как  $\text{GW}_0$ , дает величину запрещенной зоны для ионных кристаллов, сопоставимую с экспериментальными данными.

## Результаты и обсуждение

Оптимизация геометрии как бездефектных, так и кристаллов с примесными ионами проводилась методом PBEsol, так как остальные методы требуют больших ресурсов и времени для проведения расчетов. Оптимизация геометрии не приводит к значительным искажениям бездефектной суперячейки, а постоянная оптимизированной решетки находится в хорошем согласии с экспериментом. Для бездефектных кристаллов щелочно-земельных фторидов были проведены расчеты величин запрещенных зон разными методами. Результаты расчетов плотности состояний (DOS — density of states) для бездефектного кристалла  $\text{CaF}_2$  приведены на рис. 1. Качественно результаты расчетов разными методами не отличаются: валентная зона образована преимущественно состояниями ионов фтора, а зона проводимости — состояниями ионов кальция. Разница в результатах применения разных методов состоит только в величине ширины запрещенной зоны. Результаты расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно, что расчет методом  $\text{GW}_0$  очень хорошо согласуется с экспериментальными данными, а также с данными работы [19]. Однако расчеты



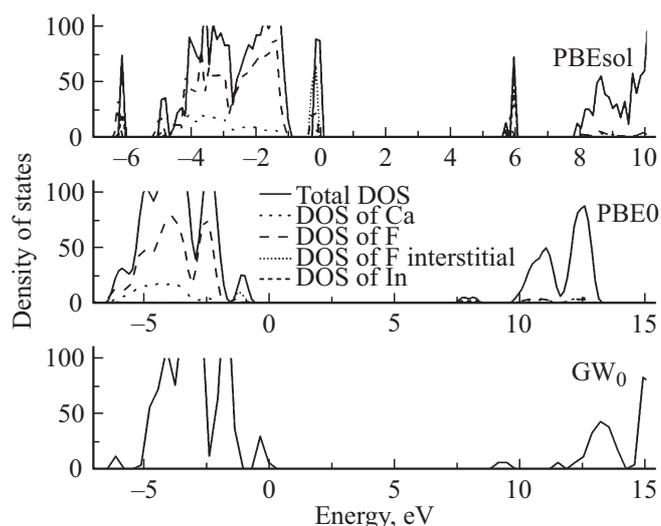
**Рис. 1.** Плотность состояний, рассчитанная разными методами для кристалла  $\text{CaF}_2$ . Ноль шкалы энергии соответствует уровню Ферми.

Ширина запрещенной зоны (eV) щелочно-земельных фторидов, рассчитанная разными методами, в сравнении с экспериментальными данными

Метод	Кристалл		
	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{BaF}_2$
PBEsol	7.6	7.1	6.8
PBE0	10.5	9.5	9.6
$\text{GW}_0$	12.7	—	—
Эксперимент [20]	12.1	11.2	11.0

таким методом требуют огромных ресурсных затрат, что в данном случае показалось нам нецелесообразным. Более того, расчеты с помощью гибридного функционала дают, конечно, заниженную величину запрещенной зоны, однако и требуют более низких ресурсов по сравнению с методом  $\text{GW}_0$ . Так как целью работы было провести анализ влияния активатора, то для таких исследований точность расчетов методом PBE0 является достаточной. Что касается метода PBEsol, то как и ожидалось, данный метод дает слишком заниженные величины запрещенной зоны вследствие делокализации состояний.

Для исследования влияния ионов индия и галлия на запрещенную зону кристаллов были проведены расчеты с разной концентрацией примесных ионов. Так как суперячейка содержит 96 атомов, то в грубом приближении количество ионов индия или галлия будет соответствовать концентрации примеси в процентах. Таким образом, расчеты проводились для концентраций 1, 2 и 3% (только для фторида кальция), что соответствует одному, двум и трем замещающим ионам в суперячейке. Для электронейтральности суперячейки было добавле-

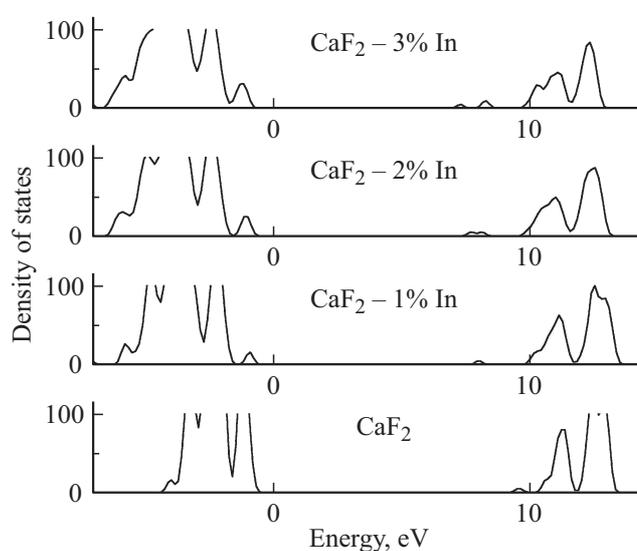


**Рис. 2.** Плотность состояний, рассчитанная для кристалла  $\text{CaF}_2:1\%\text{In}^{3+}$ . Ноль шкалы энергии соответствует уровню Ферми.

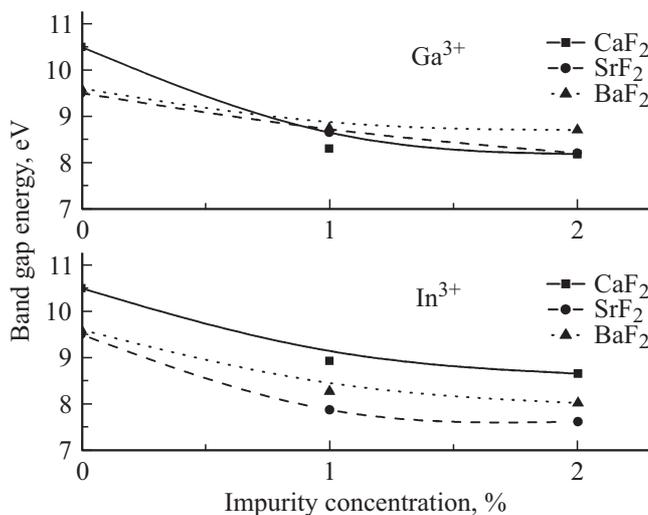
но соответствующее количество междоузельных ионов фтора. Результаты расчетов приведены на рис. 2–4. На рис. 2 приведены как общая плотность состояний, так и парциальные плотности, соответствующие вкладу разных групп ионов. Из рисунка видно, что тенденция к делокализации состояний и уменьшению запрещенной зоны хорошо прослеживается от метода  $\text{GW}_0$  к PBEsol, однако качественно структура зон не меняется. На рис. 2 хорошо видно, что во всех случаях валентная зона кристалла сформирована состояниями ионов фтора, а более высокоэнергетический край валентной зоны формируется уровнями междоузельных ионов фтора. В запрещенной зоне кристалла появляются уровни примесных ионов, которые расширяются при увеличении концентрации примеси (рис. 3). Следовательно, можно ожидать, что при больших концентрациях ионов индия будет происходить расширение их уровней и слияние их с зоной проводимости самого кристалла, что, в свою очередь, приведет к заметному уменьшению запрещенной зоны.

Основываясь на приведенных расчетах, для исследования зонной структуры кристаллов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  с примесью индия применялся только гибридный функционал PBE0. На рис. 4 приведена концентрационная зависимость рассчитанной величины запрещенной зоны кристаллов щелочно-земельных фторидов в зависимости от концентрации примесных ионов индия и галлия. Из рисунка видно, что характер зависимости таков, что при дальнейшем увеличении концентрации примеси величина запрещенной зоны вряд ли будет резко уменьшаться. При введении ионов галлия наиболее резкое уменьшение величины запрещенной зоны наблюдается для кристаллов  $\text{CaF}_2$ , тогда как для кристаллов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  уменьшение ширины зоны не столь значительно. Для

примеси индия такой аномалии не наблюдается, и уменьшение величины запрещенной зоны происходит равномерно для всех исследуемых кристаллов. Это объясняется, скорее всего, значительной разницей между ионными радиусами ионов  $\text{In}^{3+}$  ( $0.92 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ga}^{3+}$  ( $0.62 \text{ \AA}$ ) [21], а следовательно, и более значительной деформацией решетки от  $\text{CaF}_2$  к  $\text{BaF}_2$ . В кристаллах фторида бария наблюдается наибольшая разница между ионными радиусами катиона решетки ( $\text{Ba}^{2+}$ ) и замещающего иона ( $\text{Ga}^{3+}$ ), соответственно и уменьшение ширины величины запрещенной зоны, которая должна была бы наблюдаться при введении примесного иона, компенсируется здесь значительными искажениями геометрии решетки.



**Рис. 3.** Плотность состояний, рассчитанная для кристаллов  $\text{CaF}_2$  с разной концентрацией ионов индия с помощью гибридного функционала PBE0. Ноль шкалы энергии соответствует уровню Ферми.



**Рис. 4.** Зависимость величины запрещенной зоны кристаллов от концентрации примесных ионов. Расчеты выполнены с помощью гибридного функционала PBE0.

Для кристаллов фторида стронция и фторида кальция при активации как ионами галлия, так и ионами индия наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны в обоих случаях приблизительно на 1.6–2 eV. Таким образом, если говорить о неглубоких электронных ловушках, лежащих вблизи дна зоны проводимости, то присутствие примесных ионов должно привести к попаданию этих уровней в зону проводимости кристалла, и соответственно к увеличению числа электронов, участвующих в процессах переноса возбуждений на активатор, что должно увеличить световой выход исследуемых кристаллов.

## Заключение

В работе проведены исследования запрещенной зоны кристаллов щелочно-земельных фторидов, проведенные неэмпирическими методами в рамках метода функционала плотности. Показано, что введение примесных ионов индия или галлия приводит к образованию в запрещенной зоне кристаллов как уровней междоузельных ионов фтора, так и уровней примесных ионов. При увеличении концентрации данные уровни начинают сливаться с валентной зоной и зоной проводимости соответственно, что приводит к уменьшению запрещенной зоны кристаллов  $SrF_2$  и  $CaF_2$  на 1.6–2 eV. Таким образом, введение ионов индия или галлия как соактиваторов к кристаллам щелочно-земельных фторидов, активированных редкоземельными ионами, может улучшить сцинтилляционные свойства последних, вследствие уменьшения концентрации неглубоких ловушек, формирующихся в запрещенной зоне кристаллов вблизи дна зоны проводимости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 18-32-00298 мол\_a).

## Список литературы

- [1] *Rodnyi P.A.* Physical processes in inorganic scintillators. V. 14. CRC press, 1997.
- [2] *Shendrik R., Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I.* // Rad. meas. 2013. V. 56. P. 58.
- [3] *Zorenko Yu. et al.* // J. Lumin. 2005. V. 114. P. 85.
- [4] *Nikl M.* // Phys. Status Solidi A. 2000. V. 178. P. 595.
- [5] *Fasoli M.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 081102(R).
- [6] *Khodyuk I.V., Messina S.A., Hayden T.J., Bourret E.D., Bizarri G.A.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. N 8. P. 084901.
- [7] *Alekhin M.S., Biner D.A., Krämer K.W., Dorenbos P.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. N 22. P. 224904.
- [8] *Guss P., Foster M.E., Wong B.M., Doty F.P., Shah K., Squillante M.R., Shirwadkar U., Hawrami P., Tower J., Yuan D.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 034908.
- [9] *Yang K., Menge P.R.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 213106.
- [10] *Shendrik R., Radzhabov E.* // IEEE TNS. 2012. V. 59. N 5. P. 2089.
- [11] *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
- [12] HPC-cluster „Akademik V.M. Matrosov“. Режим доступа: <https://hpc.icc.ru/en/hardware/>
- [13] ISCD FIZ Karlsruhe, режим доступа: [http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd\\_web.html](http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_web.html)
- [14] *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Burke K.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. N 13. P. 136406.
- [15] *Paier J., Marsman M., Hummer K., Kresse G., Gerber I.C., Ángyán J.G.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. N 15. P. 154709.
- [16] *Shishkin M., Kresse G.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 235102.
- [17] *Fuchs F., Furthmüller J., Bechstedt F., Shishkin M., Kresse G.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 115109-1-8.
- [18] *Lee J., Seko A., Shitara K., Nakayama K., Tanaka I.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 115104.
- [19] *Cadelano E., Cappellini G.* // The European Physical Journal B. 2011. V. 81. N 1. P. 115.
- [20] *Rubloff G.W.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 662.
- [21] *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. 1969. V. B25. P. 925.