

Особливості позиціонування електронних станів $4f$ та $5d$ іона Pr в матриці LaF_3

В.О. Карнаушенко¹, Я.М. Чорнодольський¹, В.В. Вістовський¹, С.В. Сиротюк², А.С. Волошиновський¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: karnaushenkovo@gmail.com

² Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: svsnpe@gmail.com

Проведено теоретичне дослідження електронної енергетичної структури $\text{LaF}_3:\text{Pr}$, в рамках якого було розраховано та проаналізовано парціальні та загальні густини станів кристала, зонну енергетичну структуру кристала, а також отримано величину ефективної маси електронів на дні зони провідності в околі Γ точки. Всі розрахунки проведені в рамках теорії функціоналу густини з використанням програмного забезпечення Abinit. Для опису швидкоосцилюючих компонент хвильових функцій поблизу остовних рівнів використовували метод приєднаних проекційних хвиль (PAW). Сильно локалізовані орбіталі $4f$ та $5d$ іонів лантанідів враховували за допомогою введення поправок Хаббарда з параметрами $U = 2,1$ еВ та $J = 0$ еВ. На основі отриманих даних встановлено, що валентна зона сформована станами $2p$ F, а дно зони провідності утворено $5d$ рівнями La, нижче якого розташовані $5d$ стани Pr. Стани $4f$ Pr характеризуються високою інтенсивністю і розташовані близько середини забороненої зони. Ширина зони $2p$ F становить 3 еВ. Енергетична відстань між нижніми та верхніми рівнями $4f$ Pr дорівнює 4,4 еВ. Відстань між вершиною валентної зони та $4f$ -станами Pr - 2,1 еВ. Ширина розщеплення рівнів $5d$ Pr становить 1,4 еВ з центроїдом в околі 8,67 еВ. Розрахована ширина забороненої зони становить 9,6 еВ, а отримана величина ефективної маси електронів в околі дна зони провідності - $0,33m_0$

Ключові слова: зонна структура, метод приєднаних проекційних хвиль, ширина забороненої зони, даунконверсія.

1. Вступ

В останні роки вивчення електронних конфігурацій $4f$ та $5d$ рівнів трьохвалентних іонів лантанідів здобуває велику популярність завдяки їх широкому практичному використанню у фізиці високих енергій, медицині, космічній галузі та у сфері радіаційної безпеки [1]. Іон Pr^{3+} в матриці LaF_3 все частіше стає предметом досліджень багатьох авторів через низку особливостей, зокрема таких, як каскадна емісія фотонів [2]. Наявність каскадної емісії дає змогу розглядати такі матеріали з метою пошуку люмінесценції із квантовим виходом більше одиниці, що є необхідним для розробки високоефективних перетворювачів ультрафіолетового випромінювання в видиме. Необхідною умовою для появи каскадної $4f-4f$ люмінесценції із квантовим виходом більше одиниці в домішкових іонах Pr^{3+} є відсутність $5d-4f$ -люмінесценції. Це реалізується у випадку, коли $5d$ -стани іона Pr^{3+} розташовані енергетично вище за найвищий із $4f$ -станів 1S_0 . Саме таке взаємне розташування цих рівнів реалізується в кристалах $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ [3]. Інтерес також представляє можливість отримання у $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ лазерної генерації. Більшість теорій, що намагаються дати пояснення лазерним властивостям цього кристала, базуються на інтерпретації переходів з залученням рівня 1S_0 , енергія якого довгий час залишалася під питанням [4]. Позиції $4f$ рівнів іонів Pr у матриці LaF_3 , як і багатьох інших рідкісноземельних елементів, були детально систематизовані і представлені у праці [5], але відомості про положення цих рівнів постійно доповнюються з появою сучасніших експериментальних технік спектроскопії. Для отримання більш повної інформації щодо розташування домішкових рівнів іонів Pr^{3+} відносно енергетичних зон кристала $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ в цій роботі представлені результати теоретичні розрахунків, проведених в рамках теорії функціоналу густини DFT з використанням методу приєднаних проєкційних хвиль (PAW) та поправок Хаббарда.

2. Методика розрахунку

Всі розрахунки проводились в рамках теорії функціоналу густини, що потребують точних значень позицій іонів у кристалі та параметрів кристалічної комірки. Параметри ґратки LaF_3 були отримані з використанням онлайн ресурсу Materials Project [6], на основі яких була змодельована кристалічна комірка (параметри зазначені у Таблиці 1) з заміною одного з іонів La^{3+} іоном Pr^{3+} за допомогою програмного забезпечення VESTA [7].

Таблиця 1.

Кристал	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Просторова група
LaF_3	7,247	7,247	7,391	90	90	120	R3c1

Особливість розрахунку енергетичних станів лантанідів полягає у врахуванні сильної локалізації $4f$ станів, що унеможливило використання апроксимацій локальної густини (LDA) та їх градієнтних оптимізацій (GGA). Для вирішення цієї задачі сьогодні використовують два альтернативні підходи – гібридний функціонал обмінно-кореляційної взаємодії PBE0 [8] та метод поправок Хаббарда (DFT+U) [9].

Як було показано [10], використання PBE0 продемонструвало свою ефективність у структурах типу LnX_3 (де $X=\text{F, Cl, Br, I}$), але не дає можливість точно відтворити електронні властивості у структурах з декількома лантанідами, оскільки в результуючій енергетичній структурі відсутні $5d$ рівні домішок, що також може бути пояснено малим значенням розрахованої ширини забороненої зони. Натомість використання DFT+U вже показало свою ефективність під час розрахунків енергетичних структур $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ [10], $\text{LaF}_3:\text{Sm}$ [11] та $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ [11] і широко використовуються спільнотою дослідників, що займаються теоретичним вивченням властивостей лантанідів з перших принципів. Основна ідея, що лежить в основі DFT+U, полягає у тому, щоб враховувати сильну локальну кулонівську взаємодію локалізованих електронів, що некоректно описуються методами LDA та GGA, з додаткових параметром Хаббарда. Локальна кулонівська взаємодія особливо сильна для локалізованих d - та f -електронів, але може бути важливою і для локалізованих p -орбіталей в окремих випадках. Величина цієї локальної взаємодії зазвичай описують двома параметрами: U (кулонівська частка) та J (обмінна частка). Параметри U та J можуть бути отримані з ab initio розрахунків, але зазвичай визначаються напівемпіричним підходом. Поправки DFT+U можуть бути впроваджені в розрахунки різними способами. Перший підхід, запропонований в [12], полягає у тому, щоб розглядати U та J як дві незалежні поправки до розрахунків. Інший варіант [13] полягає у використанні єдиного параметра $U_{\text{eff}} = U - J$, що враховує кулонівську взаємодію, нехтуючи будь-якими вищими багатопольярними членами мультипольного розкладу. В наших розрахунках використовують перший підхід, з явним присвоєнням $U = 2,1$ еВ та $J = 0$ еВ. В аналітичному представленні підхід DFT+U описується рівнянням:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \sum_{\alpha} \frac{U_{\text{eff}}}{2} \text{Tr}(\rho^{\alpha} + \rho^{\alpha} \rho^{\alpha}), \quad (1)$$

де ρ^{α} – матриця заселення атомної орбіталі a . Формула (1) представляє суму енергій: E_{DFT} розрахованої з використанням апроксимації локальної електронної густини та поправки до неї, зумовленої сильно локалізованими станами. Всі розрахунки проводилися з використанням програмного забезпечення Abinit [14], що розповсюджується з вільною ліцензією GNU GPL. Для врахування швидкоосцилюючих компонент хвильових функцій поблизу остовних рівнів використовували метод приєднаних проекційних хвиль (PAW) [15]. Набір даних PAW, протестований у використанні з поправками Хаббарда, було взято з роботи [16]. Хвильові функції розраховані на k -сітці Монхроста–Пака розміром $8 \times 8 \times 8$. Для опису хвильових функцій використовувався базис плоских хвиль з енергією обрізання 816,342 і 3265,37 еВ для опису їх швидко осцилюючих компонент в рамках PAW сфери. Для аналізу дисперсії рівнів та ефективної маси електронів на дні зони провідності розрахунки проводили беручи до уваги 200 енергетичних рівнів.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 та рис. 2 показано розраховані парціальну та загальну густини станів кристала $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ відповідно. З наведених графіків добре видно, що вершина валентної зона сформована $2p$ станами F, а дно зони провідності – $5d$ станами La.

У забороненій зоні, біля дна зони провідності, розташовані 5 піків $5d$ Pr^{3+} . Таке розщеплення є добре відомим для симетрії P3c1 , де іон Pr^{3+} є в координаційному оточенні 9 іонів F^- . Поблизу середини забороненої зони знаходяться піки $4f$ Pr^{3+} , які володіють характерною високою інтенсивністю.

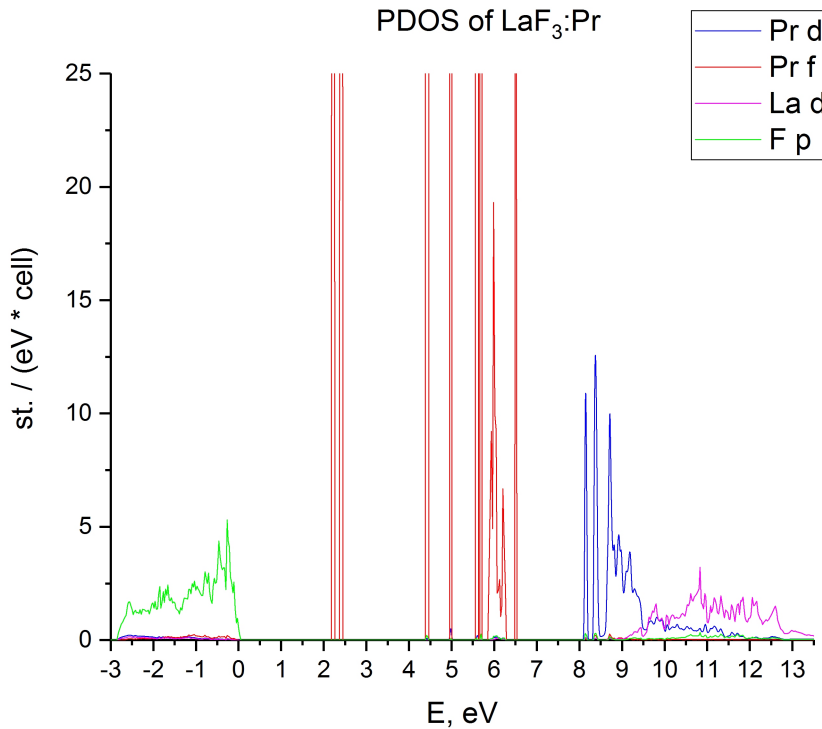
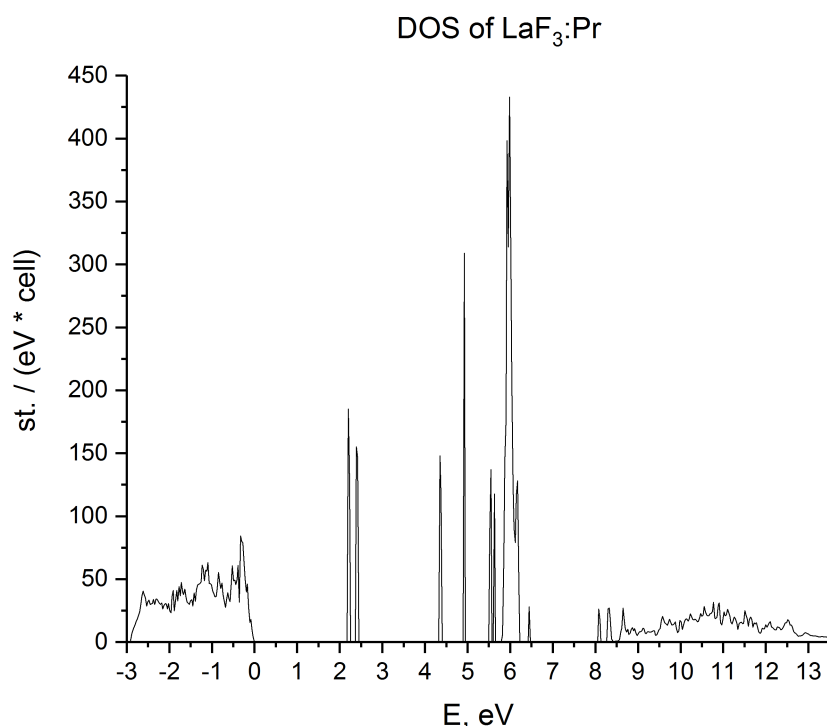


Рис. 1: Парціальна густина станів $\text{LaF}_3:\text{Pr}$

Ширина валентної зони кристала становить 3 еВ. Енергетична відстань між нижніми та верхніми рівнями $4f$ Pr становить 4,4 еВ, а відстань між положенням рівнів $2p$ F^- і найнижчим $4f$ -станом Pr^{3+} дорівнює 2,1 еВ. Ширина розщеплення рівнів $5d$ Pr становить 1,4 еВ, при цьому енергетичне положення центроїду $5d$ Pr^{3+} рівнів становить 8,67 еВ. На рис. 3 представлено розраховану енергетичну зонну структуру кристала $\text{LaF}_3:\text{Pr}$. На графіку показано енергетичні рівні вздовж лінії високосиметричних точок $\text{M}-\Gamma-\text{K}-\text{L}-\text{A}-\text{H}-\Gamma$. Рівні дна зони провідності $5d$ LaF_3 погано піддаються аналізу, через перекриття з рівнями $5d$ Pr , але їх можна виокремити, за сильною відмінністю у дисперсії станів відносно хвильового вектора k .

Рис. 2: Загальна густина станів LaF₃:Pr

Мінімум ширини забороненої зони припадає на точку Γ і становить 9,6 еВ. Ефективна маса електрона, розрахована на верхніх рівнях $5d$ Pr, становить $0,33m_0$, а рівні дна зони провідності не володіють помітною дисперсією. На рис. 4. представлено порівняння положень енергетичних зон та домішкових рівнів кристала LaF₃:Pr, відтворених за експериментальними даними та отриманих із першопринципних розрахунків. Під час побудови якісної схеми енергетичних станів використано значення ширини забороненої зони кристала (11 еВ) [5], енергетичну відстань між вершиною валентної зони і найнижчим $4f$ -станом іонів Pr³⁺ (3 еВ) [5] і положення окремих $4f$ -рівнів Pr³⁺ за даними [3, 5]. Як видно з рисунка, розраховані значення енергій рівнів виявляють помітні відхилення від експериментальних, зокрема ширина забороненої зони є заниженою на 1,5 еВ, енергетична відстань від найнижчого стану $4f$ Pr³⁺ є меншою на 1,8 еВ, і енергетичне положення найвищого $4f$ -стану Pr³⁺ (1S_0) є заниженою на 2,2 еВ. Тим не менше, якісно розрахована енергетична схема добре відтворює експериментальну. Як і спостерігається на експерименті, $5d$ -стани іона Pr³⁺ розташовані поблизу дна зони провідності кристала, формуються рівнями, що генетично походять із $5d$ La³⁺. Крім того розрахунок виявляє коректне взаємне розташування найвищого $4f$ -стану іонів Pr³⁺ (1S_0) відносно $5d$ -станів іона Pr³⁺. Останнє визначає люмінесцентні властивості іонів Pr³⁺ у матриці LaF₃, а са-

ме – наявність лише внутрішньоконфігураційної $4f-4f$ -люмінесценції, яка виявляє ступінчасте випромінювання із квантовим виходом більше одиниці.

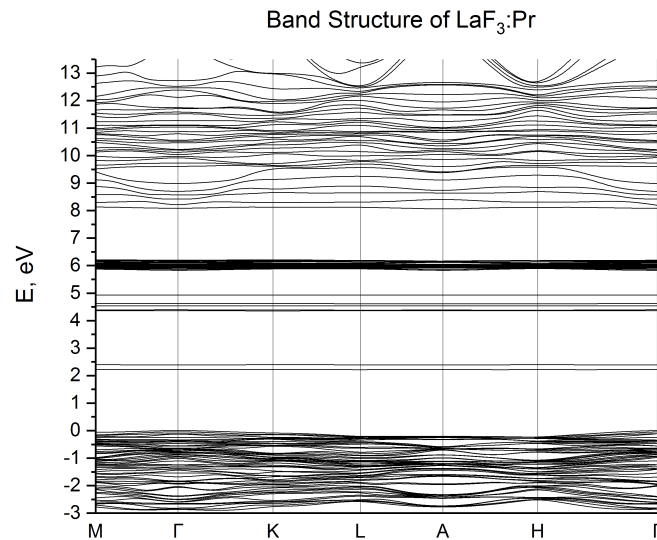


Рис. 3: Зонна енергетична структура кристала LaF₃:Pr

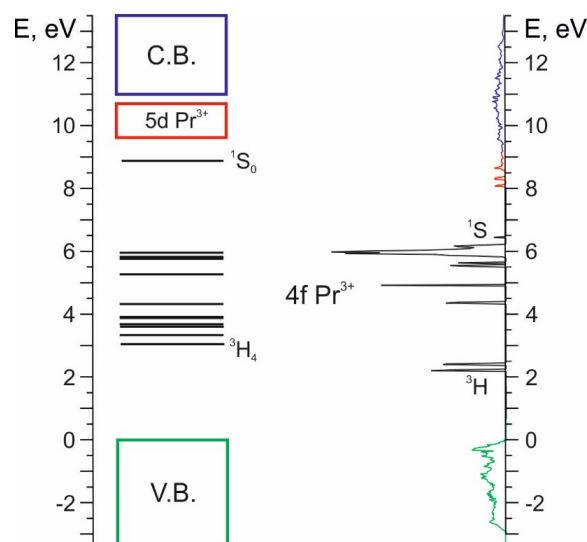


Рис. 4: Розташування енергетичних зон кристала LaF₃:Pr і домішкових рівнів іонів Pr³⁺ відтворене з експериментальних даних та розраховано густину електронних станів

4. Підсумки

1. Систематизовано і представлено результати аналізу існуючих теоретичних і експериментальних даних енергетичних та люмінесцентних властивостей кристала $\text{LaF}_3:\text{Pr}$.
2. Встановлено, що оптимальні параметрами Хаббарда, для досягнення збіжності самоузгоджених розрахунків з адекватним представленням позицій $4f$ та $5d$ іонів Pr в матриці LaF_3 , становлять $U = 2,1$ еВ та $J = 0$ еВ.
3. На підставі розрахованих густин станів та зонної енергетичної структури кристала $\text{LaF}_3:\text{Pr}$ встановлено, що вершина валентної зона сформована $2p$ станами F^- , дно зони провідності – $5d$ станами La^{3+} , в забороненій зоні знаходиться $4f$ -рівні іона Pr^{3+} , $5d$ – рівні іонів Pr^{3+} розташовані поблизу дна зони провідності.
4. Розрахована ширина забороненої зони становить 9,6 еВ, є дещо занижена порівняно з експериментальними даними (11 еВ) для кристала LaF_3 .
5. Взаємне розташування $4f$ та $5d$ рівнів домішкових іонів Pr^{3+} є таким, що дає змогу спостерігати лише люмінесценцію внаслідок електронних переходів з $^1\text{S}_0$ – рівня, що забезпечує спостереження ступінчастої люмінесценції з квантовим виходом більше одиниці.

-
1. *Dujardin, C., et al.* Needs, trends, and advances in inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 65.8 (2018): 1977-1997, doi: 10.1109/TNS.2018.2840160.
 2. *Rodnyi, P. A., A. S. Potapov, and A. S. Voloshinovskii.* Spectral and kinetic characteristics of trivalent praseodymium in $\text{LaF}_3\text{-LiF}$ and SrAl_2O_7 . *Optics and spectroscopy* 96.6 (2004): 862-868, doi: 10.1134/1.1771420.
 3. *A.M. Srivastava.* Aspects of Pr^{3+} luminescence in solids. *Journal of luminescence* 169 (2016): 445–449, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.07.001.
 4. *Carnall, W. T., P. R. Fields, and R. Sarup.* $^1\text{S}_0$ Level of Pr^{3+} in Crystal Matrices and Energy Level Parameters for the $4f^2$ Configuration of Pr^{3+} in LaF_3 . *The Journal of Chemical Physics* 51.6 (1969): 2587-2591, doi: 10.1063/1.1672382.
 5. *Dorenbos, Pieter.* Ce^{3+} 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds. *Journal of Luminescence* 135 (2013): 93-104, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.09.034.
 6. *Jain, Anubhav, et al.* Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *Apl Materials* 1.1 (2013): 011002, doi: 10.17188/1272758.
 7. *Momma, Koichi, and Fujio Izumi.* VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography* 41.3 (2008): 653-658, doi: 10.1107/S0021889808012016.

8. *Adamo, Carlo, and Vincenzo Barone.* Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* 110.13 (1999): 6158-6170, doi: 10.1063/1.478522.
9. *Himmetoglu, Burak, et al.* Hubbard corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2014): 14-49, doi: 10.1002/qua.2452.
10. *Karnaushenko, V., et al.* Electronic energy structure of LaF₃:Ce crystal. *Visnyk of the Lviv University: Series Physics*, 56 (2019) p. 133-139, doi: 10.30970/vph.56.2019.133.
11. *Karnaushenko, V., et al.* Energy band structure of LaF₃:Sm and LaF₃:Pm crystals. *Journal of physical studies*, v. 24, No. 4 (2020): p. 4, doi: 10.30970/jps.24.4703.
12. *Liechtenstein, A. I., Vladimir I. Anisimov, and Jan Zaanen.* Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B* 52.8 (1995): R5467, doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467.
13. *Dudarev, S. L., et al.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B* 57.3 (1998): 1505, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
14. *Gonze, Xavier, et al.* ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications* 180.12 (2009): 2582-2615, doi: 10.1016/j.cpc.2009.07.007.
15. *Bloch, Peter E.* Projector augmented-wave method. *Physical review B* 50.24 (1994): 17953, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953
16. *Topsakal, M., and R. M. Wentzcovitch.* Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE= La–Lu). *Computational materials science* 95 (2014): 263-270, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.07.030.

References

1. *Dujardin, C. et al.* Needs, trends, and advances in inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 65.8 (2018): 1977-1997, doi: 10.1109/TNS.2018.2840160.
2. *Rodnyi, P. A., A. S. Potapov, and A. S. Voloshinovskii.* Spectral and kinetic characteristics of trivalent praseodymium in LaF₃-LiF and SrAl₁₂O₁₉. *Optics and spectroscopy* 96.6 (2004): 862-868, doi: 10.1134/1.1771420.
3. *A.M. Srivastava.* Aspects of Pr³⁺ luminescence in solids. *Journal of luminescence* 169 (2016): 445–449, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.07.001.
4. *Carnall, W. T., P. R. Fields, and R. Sarup.* ¹S₀ Level of Pr³⁺ in Crystal Matrices and Energy Level Parameters for the 4f² Configuration of Pr³⁺ in LaF₃. *The Journal of Chemical Physics* 51.6 (1969): 2587-2591, doi: 10.1063/1.1672382.
5. *Dorenbos, Pieter.* Ce³⁺ 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds. *Journal of Luminescence* 135 (2013): 93-104, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.09.034.
6. *Jain, Anubhav, et al.* Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *Apl Materials* 1.1 (2013): 011002, doi: 10.17188/1272758.
7. *Momma, Koichi, and Fujio Izumi.* VESTA: a three-dimensional visualization system

- for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography* 41.3 (2008): 653-658, doi: 10.1107/S0021889808012016.
8. *Adamo, Carlo, and Vincenzo Barone.* Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics* 110.13 (1999): 6158-6170, doi: 10.1063/1.478522.
 9. *Himmetoglu, Burak, et al.* Hubbard corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2014): 14-49, doi: 10.1002/qua.2452.
 10. *Karnaushenko, V., et al.* Electronic energy structure of LaF₃:Ce crystal. *Visnyk of the Lviv University: Series Physics*, 56 (2019) p. 133-139, doi: 10.30970/vph.56.2019.133.
 11. *Karnaushenko, V., et al.* Energy band structure of LaF₃:Sm and LaF₃:Pm crystals. *Journal of physical studies*, v. 24, No. 4 (2020): p. 4, doi: 10.30970/jps.24.4703.
 12. *Liechtenstein, A. I., Vladimir I. Anisimov, and Jan Zaanen.* Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B* 52.8 (1995): R5467, doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467.
 13. *Dudarev, S. L., et al.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B* 57.3 (1998): 1505, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
 14. *Gonze, Xavier, et al.* ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications* 180.12 (2009): 2582-2615, doi: 10.1016/j.cpc.2009.07.007.
 15. *Bloch, Peter E.* Projector augmented-wave method. *Physical review B* 50.24 (1994): 17953, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
 16. *Topsakal, M., and R. M. Wentzcovitch.* Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE= La–Lu). *Computational materials science* 95 (2014): 263-270, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.07.030.

Статтю отримано: 21.05.2021
Прийнято до друку: 01.07.2021

Peculiarities of positioning of electronic states 4f and 5d of Pr ion in the matrix LaF₃

V. Karнаushenko¹, Ya. Chornodolskyy¹, V. Vistovskyy¹, S. Syrotyuk², A. Voloshinovskii¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: karnaushenkovo@gmail.com

² Lviv Polytechnic National University
12, S.Bandery Str., 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: svsnpe@gmail.com

The LaF₃:Pr crystal is known for the presence of photon cascade emission (PCE), that isn't characteristic for other crystals of the LaX₃:RE (X = F, Cl, Br, I; RE = Ce-Lu) group and is consequence of the relative location of 4f and 5d Pr³⁺ energy levels. For a better understanding of the photon cascade emission mechanism and laser properties of the crystal, a theoretical study of the electronic energy structure of LaF₃:Pr has been provided to analyse partial and total densities of states of the crystal, its electronic band structure and effective mass of an electron at the bottom of conduction band near Γ point. All calculations have been done within density functional theory (DFT) using Abinit software. To describe the fast-oscillating components of wave functions near the core levels, the projected augmented wave (PAW) method has been used with an energy cutoff of 861 eV on a Monkhorst-Pack grid of size 8x8x8. Peculiarities of strongly localized 4f and 5d orbitals of lanthanide ions were taken into account by introducing Hubbard corrections with parameters: U = 2.1 eV and J = 0 eV. From the obtained theoretical results, it has been concluded that the valence band is formed by 2p F states, and the conduction band bottom is formed by 5d La levels, below which 5d Pr states are placed. The 4f Pr states are characterized by high intensity and distributed around the band gap center. The width of the 2p F band is 3 eV. The energy difference between the lower and upper levels of 4f Pr³⁺ is 4.4 eV and between 2p F⁻ and lowest 4f Pr³⁺ is 2.1 eV. The crystal field splitting for 5d Pr levels is 1.4 eV with the centroid at 8.67 eV. The calculated energy band gap is 9.6 eV, and the resulting effective mass is 0.33m₀. The obtained from calculation mutual arrangement of the 4f and 5d levels of impurity ions Pr³⁺ is such that only f-f luminescence can be observed, which provides the observation of photon cascade emission.

Key words: scintillator, band structure, projector augmented waves method, band gap, downconversion.