

УДК 541.65/.654+541.17

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКЛАСТЕРОВ $\text{Er/Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ © 2025 г. С. Д. Плехович^{1, *}, А. Д. Плехович², А. М. Кутыин², А. В. Будруев¹¹ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”, Нижний Новгород, Россия²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 17.09.2024 г.

После доработки 20.11.2024 г.

Принята к публикации 21.11.2024 г.

Выполнено квантово-химическое исследование колебательных и электронных характеристик нанокристаллической составляющей люминесцентной оптической стеклокерамики на основе легированных ионами Er и Ce алюмоиттриевого граната, которые находят применение в изготовлении оптических интегральных схем, в технике твердотельных лазеров и источников освещения. В работе методом DFT/uB3PW91/SDD рассчитаны модели различного стехиометрического состава Er/Ce: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Произведен расчет ИК-спектров, а также соотнесены полосы поглощения рассчитанных волновых чисел с измеренными. Методом DFT с функционалами B3PW91 и WB97xd выполнено моделирование электронного спектра, установлены энергии уровней и вычислена ширина запрещенной зоны.

Ключевые слова: электронные спектры, алюмоиттриевый гранат, люминесцентная керамика, ионы Er и Ce, ИК и КР-спектры, электронный спектр, DFT, моделирование

DOI: 10.31857/S0023119325020021 **EDN:** AKYAGL**ВВЕДЕНИЕ**

Возрастающий интерес к исследованию свойств и строения оптически прочных высокотемпературных керамических и стеклокерамических материалов возрастает в связи с развитием метода лазерного спекания (ЛС) [1, 2]. Расширяющее использование метода ЛС соответствует тенденции уменьшения размеров лазеров, фильтров, делителей мощности, оптических усилителей, модуляторов, межволноводных соединений, детекторов с их получением в форме готовых изделий, работающих в видимом диапазоне длин волн. Перспективное направление представляют работы [4], посвященные исследованию микроразмерных кластеров для реализации оптических интегральных схем.

Не ослабевающий интерес представляют собой керамические материалы из алюмоиттриевого граната, легированного, в частности, ионами Er и Ce, которые активно изучаются в формате массивных изделий [3]. Кристаллы YAG, активная среда которых обеспечивается ионами Er^{3+} с содержанием 0.1–4 ат. % находят ряд применений в производстве телекоммуникационных и медицинских приборов с рабочим диапазоном длин волн 1.5–1.6 мкм [8].

Активированный церием алюмоиттриевый гранат (Ce:YAG) имеет интенсивную и широкую желтую

полосу излучения и является основой наиболее распространенных керамических люминофоров для получения белого света в твердотельных источниках освещения [5–7]. Ce:YAG благодаря своей высокой плотности и сцинтилляционным свойствам является также высокоэффективным поглотителем гамма-излучения и применяется в качестве защиты от радиоационного излучения [13–14]. Ведутся работы, направленные на разработку новых способов получения люминесцентных порошков и керамики Ce:YAG с более эффективной люминесценцией [15]. Установлено, что в ионах Ce^{3+} наблюдается интенсивная полоса свечения, соответствующая излучательным $d-f$ -переходам ($^2D \rightarrow ^2F_{5/2}$ и $^2D \rightarrow ^2F_{7/2}$), которая сдвигается с 525 до 538 нм с ростом концентрации активатора с 0.1 до 1 ат. %. В области 240–460 нм также наблюдается полоса люминесценции, связанная с распадом автолокализованных экситонов (АЛЭ) в матрице YAG. Пик в области излучения на 550 нм хорошо подходит для CCD детекторов [16].

Керамические люминофоры не требуют нанесения на поверхность светодиода органического связующего, деградация которого ведет к ухудшению характеристик светового элемента [9–12]. Необходимые для оптических применений сведения об электронно-колебательных характеристиках нано-

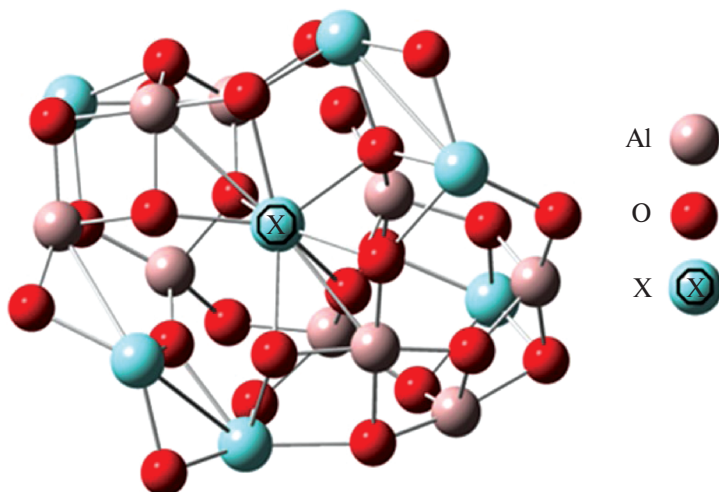


Рис. 1. Фрагмент молекулы $X-Y_6Al_{10}O_{26}$, где X: Y, Ce, Er.

кристаллических структур при их различном элементном и химическом составе в стеклокерамике можно получить в результате структурного квантово-химического моделирования.

Цель работы — методами квантовой химии разработать структурные модели Er и Ce замещенного алюмоиттриевого граната, отражающие экспериментальные спектроскопические свойства, электронный спектр и ширину запрещенной зоны.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Экспериментальная часть работы включает в себя спектр эрбий замещенного алюмоиттриевого граната $(0.5Y0.5Er)_3Al_5O_{12}$, полученного отжигом при 1100°C соответствующих порошков, синтезированных золь-гель методом. Подробности эксперимента по золь-гель-процессу и спеканию приведены в работах [17–19].

ИК-спектр тонкого слоя порошка Er:YAG зарегистрирован Фурье-спектрофотометром Shimadzu IR Prestige-21 в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Оптимизация геометрии, расчет энергетических уровней и построение ИК-спектров моделей Er(Ce):YAG производились при помощи программы Gaussian03 [20]. Основой будущих моделей послужила модель YAG со следующим числом атомов $O-X-O:Y_6Al_{10-x}O_{24}$, где X атомы: Al, Y, Ce, Er. Оптимизация геометрии проводилась по минимуму энергии методом DFT/uB3PW91/SDD. Модель включает в себя фрагмент, состоящий из 42 атомов, следующего состава: $O-X-O:Y_6Al_{10-x}O_{24}$, где X атомы: Y, Ce, Er. В полученной модели производилось замещение одного центрально расположенного атома Y на атомы Er и Ce. Таким образом, получены модели: $Ce-Y_6Al_9O_{26}$ и $Er-Y_6Al_9O_{26}$. На

основании полученных моделей рассчитан методом DFT/uB3PW91/SDD ИК-спектр. При замещении двух атомов Y в модели $Y_7Al_9O_{26}$ на атомы Er и Ce в количестве две единицы каждого получены составы $Ce_2-Y_5Al_9O_{26}$ и $Er_2-Y_5Al_9O_{26}$, для которых методом DFT/uWB97xd/SDD вычислены электронные спектры, включающие в себя 260 энергетических уровней в синглетном и триплетном состояниях.

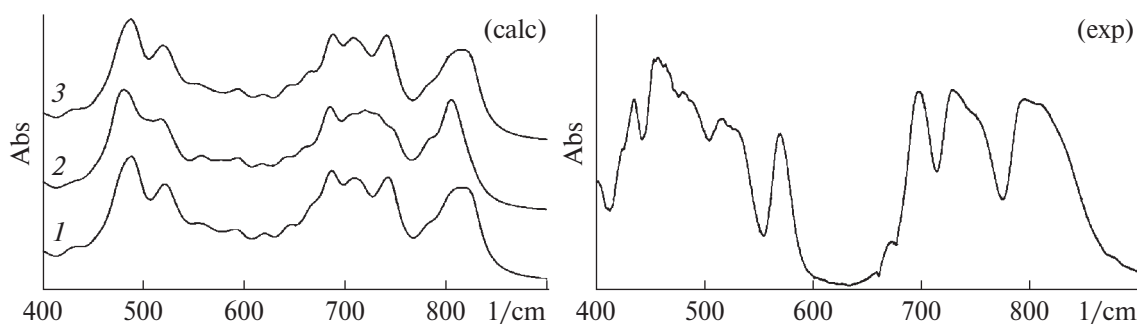
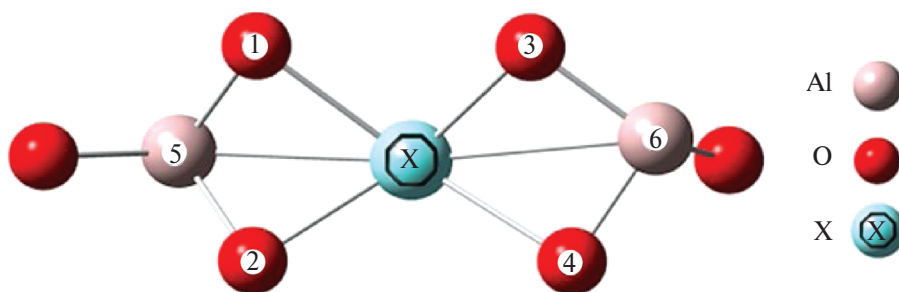
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [2, 6], что добавление к алюмоиттриевому гранату элементов (активаторов) Ce, Er приводит к изменению его оптических свойств в виде появления дополнительных полос испускания в спектрах люминесценции, полос поглощения в электронных спектрах [15]. В работе [21] приведен ИК-спектр и выявлены основные полосы поглощения для YAG со значениями 820 см^{-1} , относящиеся к колебаниям групп (Y–O, Al–O), а также колебания при $\nu \sim 789, 729, 690, 567, 513, 475, 455, 430\text{ см}^{-1}$. Неплохое их соответствие в интервале от -5 до $+4\text{ см}^{-1}$ с рассчитанными волновыми числами для кластера $Y-Y_6Al_9O_{26}$ показывает, что наиболее интенсивно проявляются полосы поглощения при значениях $\nu \sim 825, 792, 735, 687, 570, 517, 480, 454, 426, 400\text{ см}^{-1}$. Таким образом, в качестве основы для дальнейшего исследования выбран кластер $Y-Y_6Al_9O_{26}$ (рис. 1), рассчитанный методом DFT/uB3PW91/SDD.

Расчет колебательных ИК-спектров одним и тем же методом DFT/uB3PW91/SDD проведен по базовому кластеру $Y_7Al_9O_{26}$ (кривая 1 на рис. 2), в котором центральный атом Y замещается на Ce (кривая 2 на рис. 2), затем на Er (кривая 3 на рис. 2).

Таблица 1. Волновые числа (ν), силовые постоянные связи (k) и приведенная масса (μ) и их изменение ($\Delta\nu$, Δk , $\Delta\mu$) соответственно по отношению к $Y_7Al_9O_{26}$ при замещении атома Y на Ce, Er

Y			Ce			Er		
ν , cm^{-1}	k , мдин/Å	μ	$\Delta\nu$, cm^{-1}	Δk , мдин/Å	$\Delta\mu$	$\Delta\nu$, cm^{-1}	Δk , мдин/Å	$\Delta\mu$
826	8.90	19.2	-2	-1.17	-2.5	-1	+0.05	+0.1
736	6.78	18.4	-3	+0.21	+0.7	-1	-0.1	-0.3
570	4.12	18.6	+3	+0.08	+0.2	0	+0.01	0
480	2.84	18.0	-2	+0.01	+0.3	+1	+0.02	+0.1
426	2.29	18.5	-2	-0.06	-0.4	0	0	-0.1


Рис. 2. ИК-спектр исследуемых образцов: (а) рассчитанный методом DFT/uB3PW91/SDD (состав 1 – $Y_7Al_9O_{26}$, 2 – $Ce-Y_6Al_9O_{26}$, 3 – $Er-Y_6Al_9O_{26}$; scale factor – 0.93 и FWHM = 12 cm^{-1}). Смещение по оси Abs 25, 50%. (б) зарегистрированный спектр ($Y_{0.5}Er_{0.5}Al_9O_{26}$).

Рис. 3. Изображение центрального атома и его окружение, в соответствии с рассчитанными моделями, где атом X – Ce, Er.

При сопоставлении рассчитанных спектров исследуемых образцов с измеренным экспериментально, в соответствии с рис. 2 видно, что замещение атома Y на атомы Ce и Er во фрагменте $YY_6Al_{10}O_{26}$ не приводит к значительным изменениям для всех исследуемых образцов, что связано, по всей видимости, с тем, что не меняется значительно геометрия фрагмента. Однако при детальном рассмотрении полос поглощения, приведенных в табл. 1, выявляется наличие чуть более значительного смещения полос поглощения для фрагмента $Ce-Y_6Al_{10}O_{26}$ по сравнению с $Y-Y_6Al_9O_{26}$ и $Er-Y_6Al_9O_{26}$. В табл. 1 приведены изменения волновых чисел, проявляющиеся при добавлении Ce и Er.

Смещение полос поглощения, связанное с изменениями силовых постоянных связей и приведенной массы, для фрагмента Ce достигает значений от -3

до +3 cm^{-1} , а меньшее смещение для атома Er укладывается в интервал -1 – +1 cm^{-1} . Наибольшее изменение Δk (табл. 1) проявляется для фрагмента $Ce-Y_6Al_9O_{26}$, от -1.17 до +0.21, а изменение $\Delta\mu$ в интервале +0.72 – -2.48 свидетельствует о значительном изменении длины связей вблизи центрального атома Ce. Не противоречит работе [22] факт легкого замещения атомов Y на атомы Er без изменения структуры в связи с близостью радиусов атомов Y (178 пм) и Er (175 пм).

Наиболее существенные изменения длин связей, углов и зарядов на атомах наблюдаются вблизи замещаемого атома. На рис. 3 представлено увеличенное изображение окружения центрального атома и самого атома, наблюдаемого в соответствии с рис. 1. Следует отметить, что представлены не все атомы, а лишь те, которые находятся вдоль одной плоскости.

Таблица 2. Изменение длин связей l (нм), углов и зарядов на атомах при замещении центрального атома X–Y(иттрий) на атомы Ce, Er

Атом – X	l , нм						Угол, град	
	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	1X2	3X4
Y	2.35	2.28	2.25	2.41	2.79	3.00	69.0	69.7
Ce	+0.08	+0.1	+0.1	+0.17	+0.07	+0.12	–2.3	–3.3
Er	–0.04	–0.04	–0.02	–0.03	–0.04	–0.02	+0.1	+0.7
молекула	Заряды на атомах (по Малликену)							
	X	1	2	3	4	5	6	
$Y_7Al_9O_{26}$	1.66	–1.035	–1.002	–1.160	–1.024	1.836		1.750
$Y_6CeAl_9O_{26}$	–0.55	+0.14	+0.09	+0.02	+0.05	–0.04		–0.01
$Y_6ErAl_9O_{26}$	–0.43	+0.06	+0.07	0	+0.04	–0.02		–0.02

Более детальное изменение геометрии вблизи центрального атома Y (иттрий) при его замене на атомы: Ce, Er демонстрирует табл. 2.

При замещении атома Y на атом Er незначительно (–0.04 нм) уменьшаются длины связей вблизи атома Er, а также увеличиваются углы (+0.7°). Более существенны изменения при замещении атома Y на атом Ce в противоположную Er сторону: для длин связей +0.17 нм, а для углов –3.3°. Такие изменения соответствуют смещению полос поглощения в ИК-спектрах.

UV-Vis спектр Ce:YAG

Определенные в работе [23] полосы поглощения для церий замещенного граната Ce:YAG, которые ассоциируются с $4f-5d$ переходами в Ce^{3+} , расположены вблизи значений длин волн 228, 260, 304, 338, 457 нм. Авторы работы [24] наблюдали усиленные полосы поглощения при $\lambda \approx 255, 340$ и 455 нм, причем последняя отнесена ими к переходу $f \rightarrow d(t_2g)$, дополнительная полоса при $\lambda \approx 300$ нм соответствует переходу $f \rightarrow d(e_g)$.

Представленный на рис. 4 результат расчета методом DFT/uWB97XD/SDD UV-vis (ультрафиолетового) спектра кластера $Ce_2Y_5Al_9O_{26}$ при сравнении его с экспериментально определенным показывает лишь незначительное смещение рассчитанных основных полос поглощения в сторону меньших длин волн: 221, 246, 300, 330 нм.

Методом DFT/uWB97XD/SDD определена ширина запрещенной зоны Ce:YAG по разнице энергий двух молекулярных орбиталей: E[LUMO–HOMO]. Полученное значение 6.87 эВ, соответствующее длине волны в 181 нм, неплохо соответствует значению 178 нм, приведенному в работе [25]. Подобный расчет для YAG дал соответствующее длине волны 169 нм величину 7.34 эВ, что сопоставимо с имеющимися в литературе экспе-

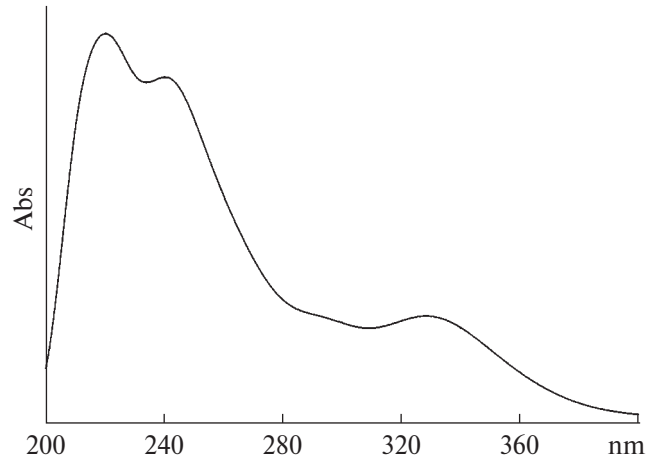


Рис. 4. UV-vis спектр Ce:YAG.

риментальными значениями 178 нм [25] и 191 нм [26].

Электронный спектр Er:YAG

В представленной авторами статьи [27] электронном спектре поглощения образца Er:YAG, содержащего 10, 20, 50 ат. % Er, отчетливо проявляются полосы поглощения при значениях длин волн 407, 448, 488, 653, 798, 964, 973, 1530 нм, что позволяет применять Er:YAG в качестве лазерного материала.

Рассчитан методом DFT/uB3PW91/sdd электронный спектр $Er_2Y_5Al_{10}O_{26}$, где расчет выполнялся для синглетного состояния с учетом 240 электронных уровней. На рис. 5 представлен спектр, в котором представлены основные полосы поглощения при значениях длин волн 387, 440, 640, 790, 988 нм.

При сравнении с экспериментально определенным наблюдается гипсохромный сдвиг основных полос поглощения до значений в 20 нм. Для соединения Er:YAG в литературе практически не встречается упоминание о величине запрещенной зоны. Вычисленное методом DFT/uWB97XD/SDD значе-

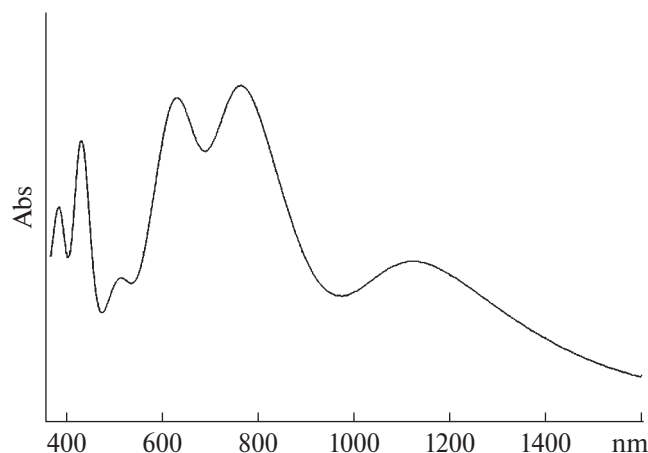


Рис. 5. UV-vis спектр Er:YAG.

ние составило 2.1 эВ, что соответствует длине волны в 590 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом DFT/uWB97XD/SDD при помощи программы Gaussian03w построены и оптимизированы по минимуму потенциальной энергии модели молекул Er:YAG и Ce:YAG. Установлено, что при замещении атомов Y в молекуле YAG на атомы Er не происходит значительных изменений в ИК-спектре, при замещении на атомы Ce обнаруживаются чуть более значимые изменения от -3 до $+3$ см $^{-1}$. Объяснения, которые находят в увеличении длины связей до 0.17 нм, уменьшении углов до 3.3°, в изменениях зарядов на атомах вблизи Ce -0.55 до $+0.14$ по сравнению с Y. Для фрагментов $Y_5Ce_2Al_9O_{26}$ и $Y_5Er_2Al_9O_{26}$ методом DFT/uB3PW91/sdd рассчитан электронный спектр, в котором обнаружены длины волн, характерные для экспериментально измеренного спектра. Установлены значения ширины запрещенной зоны: для YAG 7.34 эВ (169 нм), что достаточно близко к экспериментально определенному значению в 7 эВ, для молекулы Ce:YAG 6.87 эВ (181 нм) и Er:YAG 2.1 эВ (590 нм).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа подержана Российским научным фондом (РНФ), грант № 20-73-10110, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10110/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осинов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н., Соломонов В.И., Лукьяшин К.Е., Орлов А.Н. // Фотоника. 2018. Т. 12. № 3. С. 318–334.
- Ikesue A., Aung Y.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G.L. // Annu. Rev. Mater. Res. 2006. V. 36. P. 397.

- Jelinek M., Oswald J., Studnicka V., Lancok J., Pavelka M., Chvostova D. et al. // Photonics, Devices, and Systems. 2003. V. 5036. P. 268–274.
- Pan Y., Wu M., Su Q. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. V. 65. Iss. 5. P. 845–850.
- Thomas J. // Luminescence, From Theory to Applications. 2007. P. 179–190.
- Baur J. // Adv. Solid State Phys. 1998. V 37. P. 67.
- Koechner W. // Solid-State Laser Engineering, 6 ed. 2006. P. 73–75.
- Raukas M. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2013. V. 2. Iss. 2. P. 3168–3176.
- Nishiura Sh., Setsuhisa T., Fujioka K. // Proc. of SPIE. 2011. V. 7934. P. 1–4.
- Nishiura S., Tanabe Y., Fujioka K. // Optical Materials. 2011. V. 33. P. 688–691.
- Nishiura S., Tanabe Y., Fujioka K. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2009. V. 1. P. 1–5.
- Fyodorov A.A., Pavlenko V.V., Korzhik M.V. // Radiation Measurements. 1996. V. 26. № 2. P. 215.
- Kobayoshi M., Shinkawa T., Sato T. et al. YAlO $_3$ // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 1994. V. 337. P. 355.
- Yao Q., Zhang L., Zhang J. et al. // Ceramics International. 2019. V. 45. Iss. 5. P. 6356–6362.
- Лукьяшин К.Е., Шитов В.А., Медведев А.И., Ищенко А.В., Шевелев В.С., Шульгин Б.В. // Вестник Концерна ВКО «Алмаз-Антей». 2019. № 1. С. 74–84.
- Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Plekhovich A.D., Rostokina E.E. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 10. P. 1030–1034.
- Kutyin A.M., Rostokina E.Ye., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Plekhovich A.D., Yunin P.A. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 10616–10623.
- Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Georgiu I.F., Balabanov S.S., Komshina M.E. // J. Eur. Ceramic Soc. 2021. V. 41. P. 5324–5330.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 03 Gaussian, Inc., Wallingford, CT. 2003.
- Lukowiak A., Wiglusz R.J., Maczka M., Gluchowski P., Strek W. // Chem. Phys. Letters. 2010. V. 494. Iss. 4. P. 279–283.
- Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amarantov S.V. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 17571–17580; <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.071>.
- Basdevant J.L., Rich J., Spiro M. // Fund. Nucl. Phys. Springer, 2005. P. 516.
- Lukyashin K.E., Shitov V.A., Medvedev A.I., Ishchenko A.V., Shevelev V.S., Shulgin B.V., Basyrova L.R. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 347. P. 1–8.
- Соломонов В.И., Осинов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Бубнова А.С. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. В. 1. С. 5–9.
- Eugeniusz Z., Brecher C., Glodo J. // Condensed Matter. 2000. V. 12. P. 1947–1958.

26. Kumar A., Kumar R., Verma N., Anupama A.V., Choudhary H.K., Balaram B. // Optical materials. 2020. V. 108.
27. Jianhui Huang J., Wang B., You W., Zhang L., Sun Y., Tu C. et al. // Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy. 2021. V. 258. P. 1386–1425.

QUANTUM-CHEMICAL DETERMINATION OF ELECTRON-VIBRATIONAL CHARACTERISTICS OF ER/CE:Y₃AL₅O₁₂ NANOCCLUSERS

S. D. Plekhovich^{a, *}, A. D. Plekhovich^b, A. M. Kutin^b, A. V. Budruev^a

^aNational Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russia

^bInstitute of Chemistry of High-Purity Substances of the RAS, Nizhni Novgorod, Russia

*E-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

A quantum-chemical study of the vibrational and electronic characteristics of the nanocrystalline component of luminescent optical glass-ceramics based on alumina-itrrium garnet doped with Er and Ce ions, which find application in the fabrication of optical integrated circuits, in the technique of solid-state lasers and illumination sources, has been performed. In this work, models of different stoichiometric composition of Er/Ce: Y₃Al₅O₁₂ have been calculated by the DFT/uB3PW91/SDD method. The IR spectra were calculated and the absorption bands of the calculated wave numbers were correlated with the measured ones. The electronic spectrum was modeled by the DFT method with B3PW91 and WB97xd functionals, the energies of levels were determined and the forbidden band width was calculated.

Keywords: electronic spectra, alumina-itrrium garnet, luminescent ceramics, Er and Ce ions, IR and Raman spectra, electronic spectrum, DFT, modeling