

УДК 539.2

©1994

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНОГО V^{2+} -ЦЕНТРА В ТРИБОРАТЕ ЛИТИЯ

А.Ю.Кузнецов, А.Б.Соболев, И.Н.Огородников, А.В.Кружалов

Проведено исследование микроскопического строения парамагнитного дефекта (V^{2+} -центр) в кристаллах LiV_3O_5 на основании кластерных расчетов, выполненных самосогласованным методом рассеянных волн (ССП-РВ-метод) в модели внедренного кластера. Получены данные по электронной структуре, константам сверхтонкого взаимодействия для трех альтернативных моделей V^{2+} -центра. В результате сопоставления расчетных и экспериментальных данных предпочтение отдано модели, в рамках которой V^{2+} -центр образуется при захвате электрона на боре, находящемся в междоузельной позиции.

В работах [1,2] нами были проведены теоретическое и экспериментальное исследования электронной структуры идеальных кристаллов трибората лития LiV_3O_5 (LVO), а в [3,4] — экспериментально исследованы основные свойства электронных и дырочных точечных дефектов этих кристаллов. Результаты свидетельствуют, в частности, о наличии мелкого локального состояния (150–200 meV) вблизи два зоны проводимости (ЗП), идентифицированного нами как электронный парамагнитный V^{2+} -центр со следующими параметрами: константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) 127 Gs для изотопа ^{11}V и 47 Gs для ^{10}V с $g = 2.0022$.

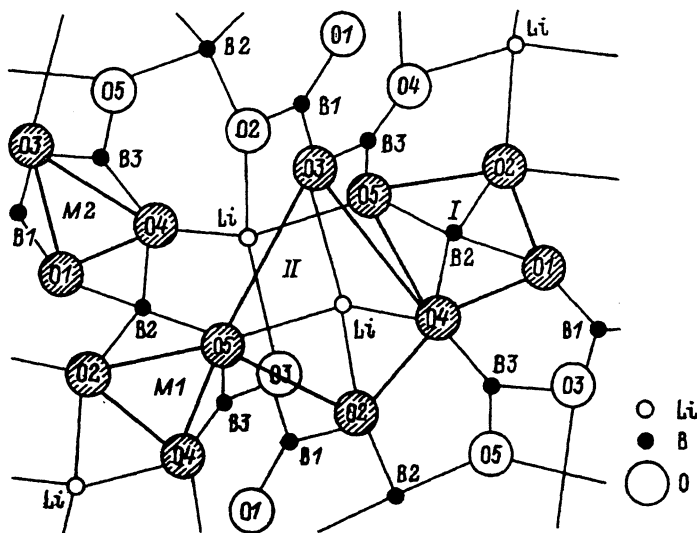
Данная работа посвящена обсуждению возможных структурных моделей V^{2+} -центра в LiV_3O_5 на основе анализа результатов кластерных расчетов.

На основе анализа результатов [3–6] выбраны три наиболее вероятных модели данного центра. Автор [5] наблюдал ЭПР спектр электронного центра со схожими параметрами в щелочно-боратных стеклах. Он предположил, что наиболее вероятным является захват электрона на свободной (разорванной) орбитали бора, направленной в сторону кислородной вакансии, что рассматривалось нами в качестве модели I. Известно, что кристаллы LVO имеют сложную кристаллическую структуру (группа $R\bar{3}m$, 36 атомов в элементарной ячейке) и что основным кристаллографическим мотивом LVO является плотноупакованный боро-кислородный каркас [6] (см. рисунок). Катионы лития находятся в полостях каркаса, а ближайшее кислородное окружение имеет тетраэдрическую конфигурацию. В кристаллической структуре имеются сквозные каналы, параллельные оси c , в которых размещены ионы лития. На то, что эти катионы достаточно

подвижны, указывает большая величина анизотропии ионной проводимости LBO ($\sigma_{\perp c} : \sigma_{\parallel c} \approx 10^{-3}$) [6]. Приведенные соображения позволяют предложить модель V^{2+} -центра в виде иона V^{2+} , расположенного в антиструктурной позиции лития (модель II). В качестве модели III мы рассматривали ситуацию, связанную с захватом электрона ионом бора, находящимся в междоузельной позиции.

1. Метод и параметры расчета

Расчеты электронной структуры кластеров, соответствующих выбранным моделям, были выполнены методом рассеянных волн (ССП-РВ-метод) [7]. Процедура расчета включала два этапа. На первом этапе рассчитывалась электронная структура кластера, представляющего собой фрагмент идеального кристалла. Влияние остатка кристалла на выбранный кластер в такой модели учитывалось путем построения вкладов в кластерный одноэлектронный потенциал от кристаллической решетки, описываемой в приближении точечных зарядов [8,9]. Величины потенциала Маделунга в позициях атомов элементарной ячейки (ЭЯ) (см. рисунок) приведены в табл. 1. В целом параметры электронного строения кластеров, моделирующих фрагменты идеального кристалла, аналогичны данным, полученным нами ранее [1], и в дальнейшем не обсуждаются. Для модели III в качестве первого шага в междоузлие помещалась «muffin-tin» (MT) — сфера с геометрическими параметрами, соответствующими MT-сфере для иона V^{2+} . На втором этапе для расчетов кластеров, моделирующих дефекты, осуществлялся переход к модели внедренного кластера, схема внедрения которого в решетку описана в работе [10]. Кроме параметров одноэлектронного спектра была рассчитана изотропная часть спиновой плотности. Данная характеристика отражает пространственное распределение волновой функции (ВФ) дефекта и допускает непосредственное сопоставление с экспериментальными данными ЭПР по ве-



Элементарная ячейка LBO в проекции (001).

Таблица 1

Потенциал Маделунга
в позициях ЭЯ кристалла LiV_3O_5

Позиция ЭЯ	Потенциал, eV
Li	+15.2
V1	+41.3
V2	+42.4
V3	+41.6
M1	-22.3
M2	-1.6
O1	-34.0
O2	-31.5
O3	-32.6
O4	-32.4
O5	-31.0

M1, M2 — позиции междоузлий.

личинам констант сверхтонкого взаимодействия, являясь, тем самым, удобным тестовым параметром для анализа рассматриваемых моделей. В методе рассеянных волн изотропная часть спиновой плотности может быть записана как [11]

$$|\psi_s(0)|^2 = \frac{1}{4\pi} \sum_{lm} (C_{lm}^a R_l^a(0)),$$

где C_{lm}^a — коэффициенты разложения ВФ в a -й МТ-сфере, а $R_l^a(0)$ — радиальная часть ВФ для орбитали дефекта. Зная значения спиновой плотности $|\psi(0)|$, модуль константы изотропного сверхтонкого взаимодействия A_0 можно получить в соответствии с [12]

$$A_0 = (8/3)\pi g\beta g_N \beta_N |\psi(0)|^2,$$

где β, β_N — электронный и ядерный магнетоны Бора, g, g_N — электронный и ядерный g -факторы. В единицах СГС, $\beta = 0.92731 \cdot 10^{-20}$ erg/Gs, $\beta_N = 0.50504 \cdot 10^{-23}$ erg/Gs, а $|\psi(0)|^2$ имеет размерность см^{-3} и A_0 измеряется в erg. Нами также были использованы расчетные параметры: $g = 2.0022$ [6], $g_N = 1.7924$ [3] для ^{11}V . Результаты расчетов кластеров, моделирующих дефект, представлены в табл. 2.

Для каждой модели из всей группы заполненных состояний приведены только одна молекулярная орбиталь (МО) кластерного расчета, соответствующая потолку валентной зоны идеального кристалла, энергетическое положение которой принималось за начало отсчета, и МО, соответствующие дефекту.

Таблица 2

Параметры электронной структуры кластеров
 $(V-BO_3 + e)^{6-}$, $(BO_4 + e)^{6-}$, $(BO_4 + 2e)^{7-}$, $(BO_3 + e)^{4-}$

Симметрия* MO	Энергия MO, eV	Парциальный состав						Межсферная область
		В		О		V		
		s	p	s	p	s	p	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Модель I — $(V-BO_3 + e)^{6-}$ **								
e	0.00	0.00	0.00	0.00	0.886	0.00	0.001	0.112
a_1	2.17	0.001	0.00	0.001	0.051	0.61	0.00	0.336
a_1^*	6.05	0.00	0.00	0.009	0.00	0.004	0.001	0.984
Модель II — $(BO_4 + e)^{6-}$								
t_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.872	-	-	0.126
a_2	5.53	0.384	0.00	0.024	0.439	-	-	0.149
t_1^*	9.5	0.00	0.549	0.019	0.172	-	-	0.258
Модель II — $(BO_4 + 2e)^{7-}$								
t_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.863	-	-	0.134
a_2	6.3	0.385	0.00	0.031	0.390	-	-	0.189
t_1^*	9.49	0.00	0.463	0.022	0.163	-	-	0.349
Модель III (M1) — $(BO_3 + e)^{4-}$								
a_1	0.00	0.00	0.002	0.006	0.819	-	-	0.171
b_1	11.06	0.013	0.037	0.007	0.063	-	-	0.83
Модель III (M2) — $(BO_3 + e)^{4-}$								
a_1	0.00	0.00	0.00	0.004	0.813	-	-	0.181
b_1	9.23	0.01	0.013	0.008	0.056	-	-	0.904

* Симметрия соответствует обозначениям неприводимых представлений в группах C_{3v} — для кластера $(V-BO_3 + e)^{6-}$, T_d — для кластеров $(BO_4 + e)^{6-}$, $(BO_4 + 2e)^{7-}$, C_{2v} — для $(BO_3 + e)^{4-}$.

** Для каждой модели первое состояние соответствует потолку валентной зоны идеального кристалла, а следующие — обусловленные состояниями дефекта. Например, для модели I: e — потолок ВЗ, a_1 — основное состояние дефекта, a_1^* — вакантное состояние, обусловленное возбужденным состоянием дефекта. Для модели III вакантное состояние, обусловленное возбужденным состоянием дефекта, не показано.

2. Обсуждение результатов

Для расчетов по модели I исходным был взят кластер $(\text{BO}_3)^{6-}$ тетраэдрической конфигурации. Данный кластер образуется из структурной группы $(\text{BO}_4)^{6-}$ (на рисунке обозначен индексом I) при наличии анионной вакансии. Кластер имеет симметрию C_{3v} , кислородная вакансия (V) при этом расположена на оси Z, а три аниона — в плоскости, перпендикулярной этой оси. Рассматривалось два варианта: начало координат помещалось на вакансию и в центр кластера (иона бора). Поскольку полученные результаты близки, в табл. 2 приведены результаты для одного (первого) варианта. Анализ парциального состава полученных МО a_1 и a_1^* (последнее заполненное и первое вакантное состояние кластера, соответствующие основному и возбужденному состоянию дефекта) показывает, что ВФ для основного состояния дефекта главным образом локализована на вакансии, а не на атоме бора. Доля парциального заряда орбитали дефекта в МТ-сфере вакансии составляет $\sim 60\%$, а в МТ-сфере бора — $\sim 0.1\%$. Величина модуля константы СТВ для иона B^{2+} составляет 51 Gs, и дефект должен иметь энергию оптического поглощения около 3.9 eV. Полученные результаты качественно подобны таковым для F^+ -центра в некоторых оксидных кристаллах [14,15] и противоречат экспериментальным данным [3]. С учетом выводов работы [1] о высокой ионности ЛВО анализ результатов позволяет утверждать, что реализация модели I маловероятна при образовании B^{2+} -центра. Предложенная в [5] модель I основана на представлениях о ковалентном характере связи, в то время как более вероятными в данном случае будут модели дефектов, характерные для ионных структур. Тем не менее полученные расчетные данные представляют определенный интерес для интерпретации экспериментальных данных по F^+ -центрам в ЛВО.

Для расчетов по модели II исходным брался кластер $(\text{BO}_4)^{6-}$ тетраэдрической конфигурации (симметрия T_d), причем катион бора помещался в позицию лития в структурном тетраэдре $(\text{LiO}_4)^{7-}$ (на рисунке данный кластер обозначен индексом II). Результаты расчетов представлены в табл. 2, где МО a_2 соответствует основному состоянию дефекта (5.53 eV), а t_1^* — возбужденному. Анализ парциального состава показывает, что электронная плотность дефекта на 40% обусловлена бором, а остальная часть относится к ионам кислорода и межсферной области. Константа сверхтонкого взаимодействия составляет 845 Gs. В соответствии с результатами расчета возбужденное состояние дефекта лежит в зоне проводимости ($E_g = 7.78 \text{ eV}$ [16]) и не должно проявляться в оптических эффектах. Но, как показывает более детальный анализ в случае модельных систем [15,17], учет изменения взаимных положений ионов решетки, вызванных присутствием заряженного дефекта, размер кластера и способ выбора локализирующего потенциала могут существенно влиять на положение состояний дефекта относительно зон идеального кристалла. Поэтому вопрос о точном положении возбужденного состояния для данного дефекта пока остается открытым и требует проведения дополнительных теоретических и экспериментальных исследований. Полученный результат по величине константы СТВ находится в неудовлетворительном соответствии

с экспериментом [3]. Поскольку константа СТВ сравнительно точно передается в кластерных расчетах даже при рассмотрении небольших кластеров [11], мы полагаем маловероятным реализацию данной модели для электронного центра V^{2+} в LBO. В рамках данного подхода нами также была рассчитана электронная структура кластера $(VO_4)^{7-}$, моделирующего непарамагнитный электронный центр V^+ (табл. 2). Результаты показывают, что этот центр имеет меньшую энергетическую глубину, чем V^{2+} -центр в позиции лития, и также, вероятно, не проявляется в оптических эффектах.

При рассмотрении модели III, основываясь на анализе кристаллической структуры LBO, были рассмотрены следующие междуузельные позиции кристалла: плоская тригональная структура O3-O4-O1 (M_1), расположенная между двумя группами (VO3); плоская тригональная структура O2-O4-O5 (M_2), расположенная вблизи литиевых каналов.

Локализация ионов бора в данных междуузлиях вполне вероятно из-за малого ионного радиуса. Таким образом, для расчетов по модели III рассматривались два кластера $(VO_3)^{4-} - M_1$ и M_2 — (симметрия C_{2v}), причем в обоих случаях центр находился в центре треугольника, ось X — перпендикулярно плоскости кластера, ось Z — в направлении иона O3 для M_1 и O2 для M_2 . Результаты расчетов представлены в табл. 2, где $MO b_1$ соответствует основному состоянию дефекта (11.06 eV для кластера M_1 и 9.23 eV для M_2) и попадает в ЗП кристалла. Учитывая соображения, высказанные ранее при обсуждении модели II этот результат необходимо рассматривать лишь как качественную оценку. Результаты кластерного моделирования электронных центров в MgO [15] дают основание полагать, что рассмотрение больших кластеров и учет релаксации решетки позволят получить расчетные данные о энергетическом положении состояния V^{2+} -центра в соответствии с экспериментальными данными (вблизи дна ЗП). Анализ парциального состава показывает, что электронная плотность дефекта лишь в незначительной степени принадлежит бору ($\sim 2-5\%$) и что основной вклад имеет межсферная область. Подобные свойства обычно характерны для состояний, формирующих дно ЗП в кластерах, моделирующих фрагменты идеальных кристаллов [1]. Значительная протяженность этого состояния позволяет интерпретировать это состояние как отщепленное в присутствии дефекта V_2s состояние, формирующее в идеальном кристалле дно ЗП. Аналогичная ситуация имеет место, например, в случае электронного V^{2+} -центра в BeO [18]. Рассчитанная константа сверхтонкого взаимодействия равна 142 Gs для кластера M_1 и 136 Gs для M_2 (изотоп ^{11}B). Сопоставление результатов, полученных для модели III, с экспериментальными данными [3] позволяет сделать вывод, что эта модель наиболее вероятна. Следует отметить, что ввиду сложности кристаллической структуры LBO возможно существование нескольких междуузлий различной конфигураций с отличающейся кулоновской статикой. Полученные нами близкие результаты для двух кластеров M_1 и M_2 с заметно отличающимися потенциалами Маделунга в позициях междуузлий (табл. 1) доказывают, что и в междуузлиях с другой конфигурацией результаты будут аналогичными.

Список литературы

- [1] Соболев А.Б., Кузнецов А.Ю., Огородников И.Н., Кружалов А.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1517-1521.
- [2] Кузнецов А.Ю., Кузнецов М.В., Огородников И.Н. и др. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 3. С. 845-848.
- [3] Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кузнецов А.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 11. С. 1-5.
- [4] Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кузнецов А.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 2. С. 14-15.
- [5] Griscom D.L. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 3. P. 1113-1122.
- [6] Радаев С.Ф., Сорокин Н.И., Симонов В.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3597-3600.
- [7] Jonson K.H. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. N 1. P. 143-185.
- [8] Соболев А.Б., Ерухимович С.М., Журавлев Ю.Ф. // ФПС. 1990. Т. 53. № 5. С. 783-789.
- [9] Соболев А.Б., Ерухимович С.М., Старцев В.С., Кеда О.А. // Журн. структ. химии. 1991. Т. 32. № 4. С. 17-21.
- [10] Соболев А.Б., Ерухимович С.М., Кеда О.А. // Журн. структ. химии. 1991. Т. 32. № 5. С. 129-130.
- [11] Tang Kai, Galais J.-L., Hassib A. // J. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 803-808.
- [12] Wertz J.E., Bolton J.R. Electron spin resonance: elementary theory and practical applications. N.Y.: McGraw Hill, 1972. 463 p.
- [13] Леше А. Ядерная индукция // Пер. с нем. М.: ИЛ, 1963. 684 с.
- [14] Henderson B., Wertz J. // Adv. Phys. 1968. V. 17. N 70. P. 749-855.
- [15] Соболев А.Б. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 10. С. 2926-2934.
- [16] Chuangtian Chen, Yicheng Wu, Aidong Jaing et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 4. P. 616-625.
- [17] Соболев А.Б. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 6. С. 1731-1742.
- [18] Кружалов А.В., Лобач В.А., Огородников И.Н., Рубин И.Р. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 6. С. 997-1001.

Уральский политехнический институт
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
28 апреля 1994 г.