

УДК 548.0 : 537

© 1990

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ MgO,
СОДЕРЖАЩЕГО F⁺ И F-ЦЕНТРЫВ. С. Степанюк, Б. Л. Григоренко, А. А. Кацнельсон,
О. В. Фарберович, В. В. Михайлин

Работа посвящена комплексному исследованию электронной структуры кристалла MgO с F⁺- и F-центров в MgO методами ЛППВ и X_α-РВ. В основу выбора кластера, моделирующего совершенный кристалл MgO, положен зонный расчет. Для выбранных кластеров [O₁₃Mg₁₄]²⁺ и [Mg₁₃O₁₄]²⁻ были рассчитаны электронные структуры, которые хорошо согласуются с зонной структурой кристалла MgO. В кластере [O₁₃Mg₁₄]²⁺ моделировались F⁺- и F-центры — кислородные вакансии, захватившие один или два электрона соответственно. Сравниваются результаты расчетов, проведенных методом функции Грина, с экспериментальными результатами; выявлено хорошее согласие с экспериментом.

Теоретическое исследование электронной структуры кристаллов с дефектами представляет значительный интерес, так как именно дефекты определяют многие физико-химические свойства твердых тел. В частности, при радиационном воздействии на кристаллы щелочноземельных оксидов (ЩЗО) возникают так называемые центры окраски — F⁺- и F-центры. Возникновение подобного рода дефектов диктует их детальное изучение [1-3].

Интерес к исследованиям точечных дефектов в кристаллах вынуждает отказаться от традиционных зонных методов. В настоящее время наиболее адекватными методами исследования электронной структуры кристаллов с дефектами являются метод функции Грина [4] и кластерные методы, обзор которых дан в [5]. Для исследования F⁺- и F-центров в MgO нами был выбран метод X_α-РВ рассеянных волн [6, 7]. Метод функции Грина является одним из самых последовательных методов, но в отличие от метода X_α-РВ он более трудоемкий, к тому же в рамках этого метода довольно сложно учесть искажение решетки. В кластерном подходе существует ряд проблем, связанных с выбором размера и симметрии кластера, а также оптимальным выбором граничных условий. В настоящей работе предпринято комплексное исследование электронной структуры идеального кристалла и кристалла MgO с дефектами. При этом в основу расчета положены методы ЛППВ и X_α-РВ. Ранее в рамках ЛППВ метода нам удалось хорошо описать электронную структуру и оптические свойства соединений A^{II}B^{VI} [8-10].

1. Электронная структура идеального
кристалла MgO. Выбор размера кластера

В основу выбора размера кластера был положен критерий совпадения ширины энергетических зон в окрестности щели, энергий на границе зон, а также структура атомных вкладов в эти состояния в кластерном и зонном расчетах.

Зонная структура соединения MgO была рассчитана самосогласованным методом линейных присоединенных плоских волн ЛППВ [11, 12]. Самосогласование проводилось в 89 точках неприводимой части зоны

Бриллюэна, сходимость была достигнута за 12 итераций при точности в собственных значениях не хуже 0.001 Ryd. Результаты расчетов дали заниженное значение энергии запрещенной щели. Это связано с применением теории функционала электронной плотности. Данный факт отмечен в работе [13]. Зонная структура кристалла MgO приведена на рис. 1. Как показали расчеты, нижняя валентная зона образована s -состоянием кислорода, верхняя валентная зона — p -состоянием кислорода, дно зоны проводимости — s -состоянием магния.

В данной работе был выбран кластер, моделирующий идеальный кристалл MgO. После предварительного подбора кластеров для дальнейшего исследования были выбраны кластеры $[O_{13}Mg_{14}]^{2+}$ и $[Mg_{13}O_{14}]^{2-}$, состоящие из центрального атома и трех координационных сфер. Симметрия этих кластеров O_h совпадает с точечной симметрией кристалла MgO; кроме

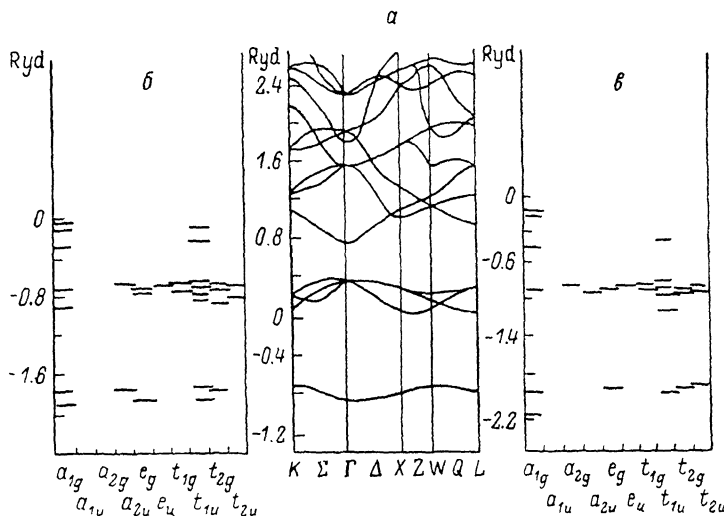


Рис. 1. Электронная структура кристалла MgO (а) и кластеров $[Mg_{13}O_{14}]^{2-}$ (б) и $[O_{13}Mg_{14}]^{2+}$ (в).

того, размеры кластеров удовлетворительно передают химический состав кристалла (соотношение компонент примерно равно 1). Более того, кластер $[O_{13}Mg_{14}]^{2+}$ удобен для моделирования кислородной вакансии.

Для подавления краевых эффектов, обусловленных вырыванием кластера из кристалла, необходимо введение граничных условий. В кластере ионного кристалла эффективна аппроксимация кристаллического окружения полем точечных зарядов [14]. Вместо потенциала Маделунга V_M кристалла можно ввести потенциал Маделунга «остатка» окружающего кластер кристалла V_{M_i} , определяющего поле на i -м атоме кластера

$$V_{M_i} = \sum_{s \neq c, i} \frac{q_s}{|R_s - R_i|} = V_M - \sum_{c \neq i} \frac{q_c}{|R_c - R_i|},$$

где c нумерует атомы кластера, s — атомы кристаллического остатка. Выражение описывает поле точечных зарядов бесконечного кристалла за вычетом тех ионов, которые включены в кластер. Для катионов и анионов, геометрически неэквивалентных в кластере, потенциал V_{M_i} оказывается разным, что и позволяет частично компенсировать недостатки кластерной модели.

Для выбранных кластеров была рассчитана электронная структура и проведено сравнение с зонной структурой кристалла MgO (рис. 1). Как видно из рис. 1, полученная картина уровней хорошо согласуется с зонным расчетом. Из анализа уровней можно сделать вывод, что нижняя валентная зона образована s -состоянием кислорода, верхняя валентная

зона *p*-состоянием кислорода, дно зоны проводимости — *s*-состоянием магния, что подтверждается результатами зонного расчета. Из распределения зарядов в различных областях кластера видно, что большая доля электронного заряда в идеальном кристалле получается в межсферной области (табл. 1), причем величины зарядов для обоих кластеров отличны друг от друга; это связано с неравным количеством атомов Mg и O. В зонном расчете заряды МТ-сфер Mg и O равны 10.44e и 8.31e соответственно, что неплохо согласуется с кластерным расчетом.

Таблица 1

Заряды в различных областях и значения энергий запрещенной щели для кластеров, моделирующих совершенный кристалл MgO (энергии — в ЭВ, заряды — в *e*)

Параметр	$[\text{Mg}_{13}\text{O}_{14}]^{2-}$	$[\text{O}_{13}\text{Mg}_{14}]^{2+}$
Заряд		
O (1)	8.49	8.68
Mg (1)	10.26	10.35
O (2)	8.24	8.31
Mg (2)	10.11	10.16
Межсферная область	21.43	18.20
Внешняя область	0.12	0.05
E_g	5.054	5.107

Из приведенных результатов можно сделать вывод о некоторой доле ковалентности в образовании химической связи.

2. F⁻ и F-центры в MgO

Для дальнейшего исследования был выбран кластер $[\text{O}_{13}\text{Mg}_{14}]^{2+}$, в котором моделировалась кислородная вакансия. При моделировании дефекта предполагалось, что V_{Mg} не меняется. При удалении атома из занимаемого им узла решетки и создании вакансии разрушается шесть связей. Наличие разорванных связей зависит от зарядового состояния вакансии, т. е. от числа электронов, занимающих эти свободные связи. Малые смещения соседних с вакансией атомов могут быть направлены к вакансии или от нее. В работе [15] сделаны теоретические оценки смещения атомов при образовании F⁻-центра. В наших расчетах для F⁻-центра была учтена релаксация решетки: задавались смещение атомов первой координационной сферы на 5 % межатомного расстояния в направлении от вакансии и смещение атомов второй координационной сферы на 0.1 % межатомного расстояния в направлении к вакансии. Подобных оценок для F-центра

Таблица 2

Распределение зарядов по областям кластеров, моделирующих F⁻- и F⁺-центры в MgO (заряды — в *e*)

Заряд	F-центр	F ⁺ -центр
Сфера вакансии	0.787	0.563
1-я коорд. сфера	10.321	10.322
2-я коорд. сфера	8.30	8.30
3-я коорд. сфера	10.163	10.161
Межсферная область	18.35	17.63
Внешняя область	0.068	0.029

не проводилось, поэтому при расчете электронных состояний F-центра релаксация решетки не учитывалась.

Поскольку одноэлектронный центр (F^+) заряжен, то в принципе поляризационные эффекты могут быть существенны. Однако их учет невозможен для малых кластеров. Полученное неплохое согласие с экспериментом по энергии поглощения F^+ -центра в MgO указывает, что по крайней мере в этой системе пренебрежение поляризационными эффектами не приводит к существенным расхождениям с экспериментом.

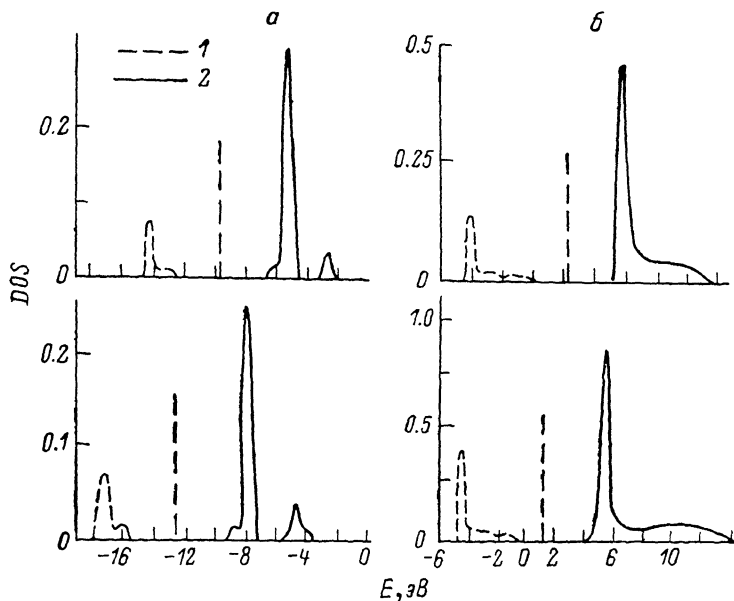


Рис. 2. Плотность состояний электронов в сфере вакансии.

1 — s-состояние, 2 — p-состояние.

В сферах вакансии F^+ - и F-центров локализовано $0.563e$ и $0.787e$ соответственно, т. е. имеет место значительный перенос заряда в межатомную область. В табл. 2 дано распределение зарядов в различных областях кластеров $[O_{12}Mg_{14}]^{1+}$ и $[O_{12}Mg_{14}]^{2+}$.

На рис. 2 даны плотности состояний, образованные электронами в сферах вакансии, полученные в нашей работе (a) и работе [3] (б) для F^+ - и F-центров в MgO методом функции Грина. Как видно из рис. 2, наши расчеты дают хорошее качественное согласие с [3]. Более того, полученные результаты по энергии поглощения лучше согласуются с экспериментальными данными [16, 17] (табл. 3).

Таблица 3

Заряды в сферах вакансии и энергии поглощения
(энергия — в эВ, заряд — в e)

F-центр		F ⁺ -центр		Метод
q	ΔE	q	ΔE	
0.787	4.42	0.563	4.70	Xα-РВ, наст. раб. Функции Грина [3] Эксперимент
0.871	4.15	0.717	4.66	
	5.0		4.95	

Таким образом, в настоящей работе с помощью рассчитанной зонной структуры MgO методом ЛППВ выбран кластер, который в рамках метода X_α -РВ дает хорошее согласие по энергии поглощения в F^+ - и F-центрах в MgO с экспериментом.

- [1] Ermoshkin A. N., Evarestov R. A., Kotomin E. A. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 73. N 1. P. 81—87.
- [2] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3129—3132.
- [3] Klein В. М., Pickett V. E. e. a. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 11. P. 5802—5815.
- [4] Podlousky R., Zeller R., Dederichs P. H. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 12. P. 5777—5790.
- [5] Немошкаленко В. В., Кучеренко Н. Ю. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1986. 296 с.
- [6] Johnson K. H. // Adv. Quantum Chem. 1973. V. 7. P. 143—185.
- [7] Рузанкин С. Ф. // Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1982.
- [8] Степанова Е. В., Григоренко А. А., Степанюк В. С. и др. // Вестник МГУ. 1989. Т. 30. № 1. С. 61—63.
- [9] Степанюк В. С., Григоренко А. А., Козлов А. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 58—62.
- [10] Степанова Е. В., Степанюк В. С., Роголева М. Н. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2303—2306.
- [11] Farberovich O. V., Nizhnikova G. P., Vlasov S. V. e. a. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 121. N 1. P. 241—253.
- [12] Власов С. В., Фарберович О. В., Нижникова Г. П. // ФНТ. 1984. Т. 10. № 2. С. 157—164.
- [13] Perdew J. P. // Int. J. Quantum Chem. 1986. V. 19. P. 497—523.
- [14] Рузанкин С. Ф., Авдеев В. Н. // ЖСХ. 1979. Т. 20. № 5. С. 951—952.
- [15] Halliburton L. E., Cowan D. L., Holroyd L. E. // Sol. St. Comm. 1973. V. 12. N 5. P. 393—396.
- [16] Chen Y., Colopus J. L., Sibley W. A. // Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 865.
- [17] Henderson B., King R. D. // Phil. Mag. 1966. V. 13. N 126. P. 1149—1156.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
1 июня 1989 г.
В окончательной редакции
11 октября 1989 г.