

УДК 548.0 : 537

© 1990

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА  $V^-$ -ЦЕНТРА В  $MgO$ 

А. В. Безель, В. А. Лобач

Представлены расчеты  $V^-$ -центра в  $MgO$  в модели внедренного кластера с учетом искажения решетки, рассчитанного методом статистики решетки. Анализируется спектр возможных возбуждений дефекта, подтверждающий гипотезу о возможной миграции дырки. Обсуждается возможность одноцентрового и поляризованных переходов в системе при поглощении  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризованного света.

В то время как модель  $F^+$ -центра, представляющего собой электрон, локализованный на анионной вакансии, не вызывает разногласий [1, 6], характер локализации дырки вблизи катионной вакансии ( $V^-$ -центр) нельзя считать твердо установленным, хотя большинство авторов предполагают локализацию дырки на одном из анионов ближайшего окружения [2-4]. В настоящей работе представлены результаты неэмпирических расчетов  $V^-$ -центра и дана интерпретация его возможного спектра поглощения.

Расчеты проводились в модели, ранее применявшейся для исследования характеристики  $F^+$ -центра в  $MgO$  [4]. Кластер из 7 ионов в симметрии  $C_4$ , помещался в поле кристаллического остатка, моделируемого в оболочечной модели. В такой модели «внедренного кластера» минимальный размер собственно кластера предполагается разумным для описания  $V^-$ -центра в  $MgO$ , поскольку в этом подходе (в отличие от «молекулярного кластера») достаточно точно учитывается вклад поляризованного дефектом кристаллического остатка. Расчет электронной структуры проводился методом многократного рассеяния в приближении атомной сферы [1, 5]. Радиусы сфер определены в расчете кластера  $[MgO_6]$  из условия совпадения полного заряда внутри сферы с зарядом соответствующего иона в оболочечной модели ( $\pm 2e$ ) и в расчетах дефектов не менялись ( $R_{Mg} = 0.8$ ,  $R_O = 1.57$  Å). Такой способ обеспечивает воспроизведение потенциалов Маделунга в позициях ионов, что для ионных кристаллов является основным условием внедрения. Расчет геометрии кластера проводился в оболочечной модели, где заряды ионов, соответствующих кластеру изменялись на долю заряда орбитали дефекта (дырки), локализующегося в атомной сфере. Все остальные параметры совпадали с использованными в расчете [1].

Таким образом, вычисления включали три этапа. Для пробного зарядового распределения рассчитывалось равновесное искажение решетки и вычислялся рельеф потенциальной ямы, создаваемой поляризованным кристаллическим остатком в области кластера. Затем рассчитывались электронная структура и энергетический спектр кластера с учетом искажения геометрии и потенциала кристаллического остатка. После этого уточнялся парциальный состав орбитали дефекта и в соответствии с ним корректировалось распределение заряда в оболочечной модели, что замыкало цикл самосогласования между расчетом электронной структуры и вычислением искажения решетки.

Для оценки степени влияния искажения решетки на одноэлектронный спектр, кроме самосогласованного расчета, была проведена серия расчетов, в которых предполагалось, что дырка полностью локализована на

**Таблица 1**  
Результаты расчетов V<sup>-</sup>-центра

| Параметр расчета          | Сфера           | Смещение O <sub>Z+</sub> (в ед. R <sub>O-Mg</sub> ) |       |       | Равновесное положение |
|---------------------------|-----------------|---|-------|-------|-----------------------|
|                           |                 | 0.8   | 1.0   | 1.2   |                       |
| Расстояние от вакансии, Å | O <sub>Z+</sub> | 1.68  | 2.11  | 2.53  | 2.16                  |
|                           | O <sub>XУ</sub> | 2.17  | 2.18  | 2.13  | 2.23                  |
|                           | O <sub>Z-</sub> | 2.14  | 2.12  | 2.04  | 2.15                  |
| Потенциал на ионе,* Ry    | Вак.            | 0.77  | 0.63  | 0.62  | 0.47                  |
|                           | O <sub>Z+</sub> | -0.67   | -0.79 | -0.84 | -0.92                 |
|                           | O <sub>XУ</sub> | -1.49   | -1.52 | -1.52 | -1.58                 |
| Заряд в сфере, электрон   | O <sub>Z-</sub> | -1.53   | -1.56 | -1.56 | -1.63                 |
|                           | Вак.            | 0.13  | 0.13  | 0.13  | 0.14                  |
|                           | O <sub>Z+</sub> | 9.22  | 9.27  | 9.31  | 9.33                  |
|                           | O <sub>XУ</sub> | 9.89  | 9.92  | 9.92  | 9.90                  |
|                           | O <sub>Z-</sub> | 9.97  | 9.92  | 9.93  | 9.94                  |

\* Для совершенного MgO потенциал равен 1.73 Ry при R<sub>O-Mg</sub> = 2.11 Å и заряде в сфере 10.0 электронов.

анионе и положение этого аниона фиксировано. В полученной в таком предположении геометрии проводился расчет электронной структуры дефекта. Такая серия расчетов позволяет проследить зависимость энергий поглощения от искажения решетки, когда в качестве обобщенной координаты используется величина смещения аксиального аниона относительно вакансии. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и на рисунке.

В спектре дефекта выделяется группа состояний (5e, 2b<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub>, 4a<sub>1</sub>), формирующая его высокоэнергетическую часть. Эти состояния содержат вклады как аксиальных (см. рисунок; O<sub>Z+</sub> и O<sub>Z-</sub>), так и четырех экваториальных ионов. Дырка во всех расчетах расположена на состоянии 4a<sub>1</sub>, что соответствует ее преимущественной локализации на O<sub>Z+</sub> ионе (табл. 2). Разрешенные в дипольном приближении переходы с энергией 0.4 и 0.6 эВ соответствуют переносу дырки с O<sub>Z+</sub> иона на O<sub>Z-</sub> и на O<sub>XУ</sub> ионы (σ- и π-поляризация поглощения соответственно, табл. 2).

† Следующий по энергии переход 4e → 4a<sub>1</sub> представляет собой возбуждение, локализованное на O<sub>Z+</sub> ионе (табл. 2). Расчетное значение энергии такого перехода (1.5 эВ) хорошо согласуется с данными расчетов [2, 3], где рассматривался внутрицентральный переход P<sub>X</sub>P<sub>У</sub> → P<sub>Z</sub> в O<sup>-</sup> ионе, возмущенном полем вакансии.

**Таблица 2**

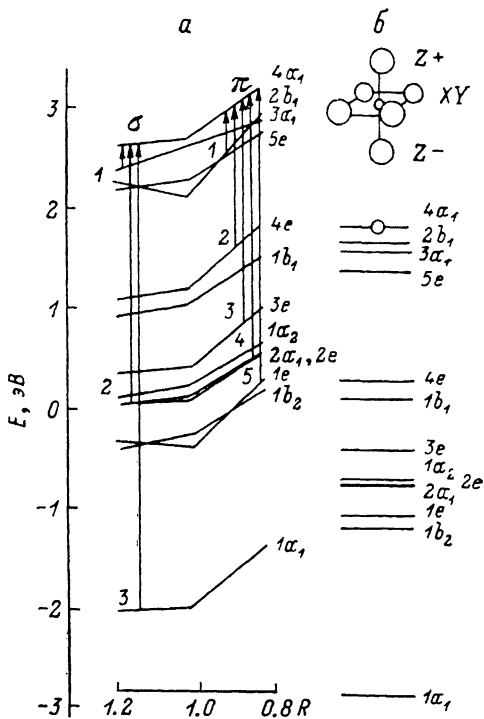
Парциальный состав орбиталей в расчете V<sup>-</sup>-центра

| Переход        | Энергия, эВ | Парциальный вклад ионов, % |                 |                 |
|----------------|-------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
|                |             | O <sub>Z+</sub>            | O <sub>XУ</sub> | O <sub>Z-</sub> |
| 1σ             | 0.6         | 14                         | 12              | 64              |
| 2σ             | 2.6         | 4                          | 92              | 4               |
| 3σ             | 4.7         | 12                         | 71              | 17              |
| 1π             | 0.4         | 4                          | 93              | 3               |
| 2π             | 1.5         | 54                         | 31              | 14              |
| 3π             | 2.2         | 35                         | 40              | 25              |
| 4π             | 2.6         | 2                          | 66              | 32              |
| 5π             | 2.9         | 4                          | 70              | 26              |
| Орбиталь дырки |             | 67                         | 25              | 8               |

Все переходы с энергиями более 1.5 эВ носят полярный характер (табл. 2).  $V^-$ -центру приписывается экспериментально наблюдаемая полуса поглощения с энергией 2.3 эВ. Ее независимость от поляризации света вплоть до гелиевых температур связывается с миграцией дырки по шести анионам, окружающим вакансию [6]. Наш расчет дает две энергии поглощения, близкие к экспериментальному значению. Переход  $3e \rightarrow 4a_1$  (2.2 эВ) соответствует коллективному возбуждению всех шести анионов (табл. 2). Если предположить, что при низких температурах  $V^-$ -центр обладает анизотропией (дырка локализуется на  $O_{Z^+}$  и не мигрирует), то поглощение его должно быть поляризовано.

Поглощение с энергией 2.6 эВ идет из состояний  $2e$  и  $2a_1$ , практически совпадающих по энергии в широком диапазоне искажения решетки (см. рисунок). Случайное вырождение состояний может приводить к отсутствию проявления поляризации поглощения дефекта даже при локализации дырки на  $O_{Z^+}$  ионе. Вследствие вырождения интенсивность такого поглощения может быть выше, чем у перехода 2.2 эВ.

Результаты расчетов не позволяют однозначно связать наблюдаемую



Зависимость спектра кластера, моделирующего  $V^-$ -центр, от смещения  $O_{Z^+}$ -иона  $R$  (а) и результат самосогласованного расчета (б).

линию поглощения 2.3 эВ с тем или иным переходом, так как полученные низкоэнергетические возбуждения подтверждают возможность миграции дырки по ближайшему окружению вакансии. Вместе с тем полученное в расчете расположение состояний, близкое к случаю вырождения состояний, позволяет дать альтернативное объяснение данным по оптическому поглощению  $V^-$ -центра при гелиевых температурах, не базирующиеся на предположении о миграции дырки по окружающим вакансиям. Таким образом, для уточнения природы поглощения  $V^-$ -центра при 2.3 эВ требуются дополнительные данные. В экспериментальном и теоретическом анализе нуждаются также полученные в расчете высокоэнергетические переходы ( $\sim 2.9$ ,  $\sim 4.7$  эВ), ранее не обсуждавшиеся ни в экспериментальных, ни в теоретических работах.

#### Список литературы

- [1] Безель В. А., Лобач В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 294—297.
- [2] Bartram R. H., Swenberg C. E., Fournier C. T. // Phys. Rev. 1965. V. 139. N 3A. P. 941—951.
- [3] Norgelt M. J., Stoneham A. M., Pathak A. P. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1977. V. 10. P. 555—565.
- [4] Shirmer O. F., Koide P., Reik H. G. // Phys. St. Sol. (b). 1974. V. 63. N 2. P. 385—391.
- [5] Skriver H. L. The LMTO Method. Berlin, Springer, 1984. 281 с.
- [6] Миронова Н. А., Урманис У. А. Радиационные дефекты и ионы металлов группы железа в оксидах. Рига: Зинатне, 1988. 220 с.