

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956

© 1990

РЕЗОНАНСНЫЙ ХАРАКТЕР ВЕРШИНЫ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ В КУБИЧЕСКИХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДАХ

В. А. Лобач, И. Р. Рубин

На основе расчетов в приближении кристаллического кластера проанализированы электронная структура и распределение электронной плотности в основном состоянии MgO , CaO , SrO и NaF . Показано, что в отличие от NaF в оксидах вершина валентной зоны формируется состояниями с положительной энергией относительно «muffin-tin»-нуля, которые частично связываются на анионах потенциальным барьером, возникающим в эффективном потенциале. Резонансное рассеяние электронов на этих состояниях приводит к появлению избыточного заряда в междоузельной области оксидов. Одновременно частично разряжаются анионы, и их зарядовое состояние приближается к O^- .

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что механизмы создания, локализации и распада элементарных возбуждений, дефектообразования в кубических щелочноземельных оксидах (ЩЗО) MgO , CaO , SrO отличаются от тех, которые хорошо изучены для ионных щелочно-галогенидных кристаллов (ЩГК) [1]. Такая ситуация может быть отражением различий в электронной структуре и зарядовой конфигурации (ЗК) между ЩЗО и ЩГК. В настоящему времени не сложилось единой точки зрения на ЗК в ЩЗО: сосуществуют чисто ионная модель ($\text{Me}^{2+}\text{O}^{2-}$) и, начиная с работы [2], модели, в которых предполагается делокализация анионного электронного заряда (Me^{2+}O^- — плюс один электрон) [3–8]. Причем последняя характерна не только для кубических ЩЗО. В принципе она может оказаться универсальной для широкого класса оксидов со сложной кристаллической структурой [9, 10].

В данной работе обсуждается возможная причина «неполной» ЗК в ЩЗО — резонансное рассеяние электронов на анионах. С этой целью выполнены расчеты электронной структуры MgO , CaO , SrO и для сравнения NaF в приближении кристаллического кластера (ПКК) [8, 9]. Преимущество ПКК состоит в том, что в отличие от других кластерных методов уравнение Пуассона в нем решается для «muffin-tin» (MT)-потенциала бесконечного кристалла, т. е. точно так же, как и в ячеечных зонных методах [8, 11]. Поэтому в ПКК мы имеем дело с «точным» кристаллическим потенциалом как внутри MT-сферы, так и в межсферной области V_{II} . Последний является хорошим приближением к «внутреннему нулю», отделяющему в кристалле истинные связанные состояния от всех остальных [12]. В связи с этим уровень V_{II} используется в качестве начала отсчета одноэлектронных энергий — MT-нуль (МТН). MT-потенциал, следовательно, удобен для анализа качественно различных областей спектра системы. Естественно, MT-потенциал не является единственным подходом, в котором можно отделить друг от друга истинные связанные от остальных (резонансных, виртуальных, состояний свободного рассеяния) состояния. Связанные состояния, описываемые затухающими (на больших расстояниях) волновыми функциями, можно выделить в потенциале любой формы. При этом граница между ними и остальными состояниями спектра будет соответствовать «внутреннему нулю».

Непосредственно рассчитывались кластеры, представляющие собой 27-атомные фрагменты совершенных кристаллов, центрированные в позициях анионов, $[O_{13}Me_{14}]^{2+}$ и $[F_{13}Na_{14}]^+$. Отношение МТ-радиуса аниона R_a к МТ-радиусу катиона R_k в оксидах в соответствии с эмпирическими «радиусами наилучшего разделения» [13] полагалось равным $\gamma = R_a/R_k = 1.19$. Во фториде для удобства сопоставления использовалась та же самая величина γ , хотя и меньшая оптимальной $\gamma = 1.4$, установленной ранее в зонном расчете [10]. Обменно-корреляционный потенциал вычислялся по интерполяционной формуле [14], более точной, чем известное X_a -приближение. Оптимальность 27-атомных фрагментов в ПКК для кристаллов со структурой типа NaCl обсуждалась в [8]. Влияние величины γ на результирующую зонную структуру и ЗК в подходе, близком к МТ-приближению, анализировалось в [7].

В используемом здесь локальном приближении к функционалу (электронной) плотности Кона—Шэма (ФЛП) имеет место неполная компенсация кулоновского и обменного самовзаимодействия [15]. Эта ошибка приводит к недооценке (40—50 %) диэлектрического зазора E_g и к некоторому «подъему» состояний валентной зоны (ВЗ) [15]. Поэтому в расчетах MgO мы дополнительно корректировали самовзаимодействие (СВК) в локальном приближении к кинетической и потенциальной энергии [16].

В таблице представлены энергии орбиталей кластеров $[F_{13}Na_{14}]^+$ и $[O_{13}Me_{14}]^{2+}$ относительно МТН и распределение зарядов по областям. В скобках для оксида магния приведены СВК-поправки. Стандартный парциальный анализ показывает, что для всех кластеров группа заполненных состояний формируется 2p-состояниями анионов фтора и кислорода соответственно. Распределение зарядов (см. таблицу) показывает различную степень локализации электронного заряда в МТ-сферах анионов во фториде, с одной стороны, и в оксидах — с другой. Так, если в катионных сферах полные заряды (сумма электронного и ядерного) Q_M

Энергии орбиталей, распределение электронной плотности и параметры эффективных потенциалов в кластерах $[F_{13}Na_{14}]^+$ и $[O_{13}Me_{14}]^{2+}$

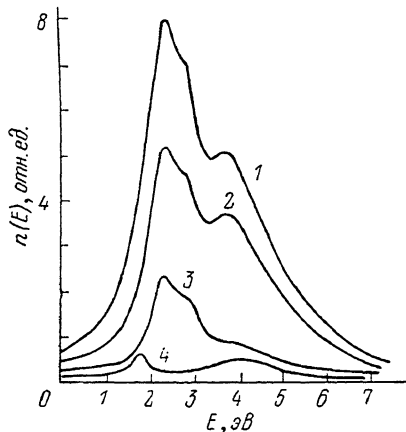
$[F_{13}Na_{14}]^+$		$[O_{13}Mg_{14}]^{2+}$		$[O_{13}Ca_{14}]^{2+}$		$[O_{13}Sr_{14}]^{2+}$	
симм.	энергия	симм.	энергия	симм.	энергия	симм.	энергия
$5t_{1u}$	7.59	$2a_{1g}$	10.92 (-1.91)	$2a_{1g}$	10.06	$3t_{2u}$	9.20
$2a_{1g}$	6.62	$5t_{1u}$	10.63 (-1.54)	$5t_{1u}$	7.91	$5t_{1u}$	6.33
$4t_{1u}$	-1.16	$4t_{1u}$	4.82 (-2.90)	$2t_{1g}$	3.28	$2t_{1g}$	3.25
$2t_{1g}$	-1.21	$2t_{1g}$	4.68 (-2.50)	$4t_{1u}$	3.25	$1e_u$	3.21
$2t_{2u}$	-1.30	$2t_{2u}$	4.54 (-2.56)	$1e_u$	3.22	$4t_{1u}$	3.16
$1e_u$	-1.31	$1a_{2g}$	4.37 (-2.47)	$3t_{1u}$	3.15	$3t_{1u}$	2.97
$1a_{2g}$	-1.32	$1e_u$	4.11 (-2.38)	$1a_{2g}$	2.92	$1a_{2g}$	2.75
$2e_g$	-1.39	$2e_g$	4.10 (-2.58)	$2t_{2u}$	2.91	$2t_{2g}$	2.74
$3t_{1u}$	-1.395	$2t_{2g}$	4.00 (-2.45)	$2t_{2g}$	2.86	$2t_{2u}$	2.73
$2t_{2g}$	-1.40	$3t_{1u}$	3.91 (-2.14)	$2e_g$	2.72	$1t_{2u}$	2.67
$1t_{2u}$	-1.50	$1t_{2u}$	3.56 (-2.26)	$1t_{2u}$	2.71	$1t_{2g}$	2.53
$1t_{1g}$	-1.68	$1t_{1g}$	2.74 (-2.07)	$2t_{1u}$	2.42	$2e_g$	2.55
$2t_{1u}$	-1.84	$1a_{1g}$	2.66 (-2.18)	$2t_{1g}$	2.34	$1t_{1g}$	2.51
$1t_{2g}$	-1.89	$2t_{1u}$	2.31 (-2.12)	$1t_{2g}$	2.30	$2t_{1u}$	2.50
$1e_g$	-1.894	$1t_{2g}$	2.26 (-2.08)	$1a_{2u}$	2.20	$1a_{2u}$	2.45
$1a_{1g}$	-1.896	$1e_g$	2.11 (-3.01)	$1a_{1g}$	2.13	$1a_{1g}$	2.15
$1a_{2u}$	-1.97	$1a_{2u}$	1.82 (-3.18)	$1e_g$	1.99	$1e_g$	2.01
$1t_{1u}$	-2.10	$1t_{1u}$	1.75 (-2.51)	$1t_{1u}$	1.92	$1t_{1u}$	2.00
$Q_a = 0.38,$ $Q_k = 1.00,$ $V_{II} = -5.10,$ $E_I = 4.90,$ $\Delta V_a = -2.58,$ $\Delta V_k = -5.30$	$Q_a = -0.65, Q_k = 1.91,$ $V_{II} = -7.14, E_a = 6.12,$ $\Delta V_a = -3.67,$ $\Delta V_k = -8.43$	$Q_a = -0.48,$ $Q_k = 1.80,$ $V_{II} = -4.64,$ $E_I = 5.84,$ $\Delta V_a = -4.48,$ $\Delta V_k = -6.12$	$Q_a = -0.70,$ $Q_k = 1.97,$ $V_{II} = -3.17,$ $E_I = 4.34,$ $\Delta V_a = -2.99,$ $\Delta V_k = -10.61$				

Примечание. Все энергетические параметры — в эВ, заряды — в единицах заряда электрона.

близки к их значениям в чисто ионной ЗК (+1 для Na и +2 для Mg в ЩЗО), то для анионов наблюдается иная картина. При одном и том же γ степень локализации электронного заряда в анионной сфере фторида выше, чем оксида. Увеличение γ до 1.4 приводит к заметному росту количества электронного заряда в анионной МТ-сфере фторида, но практически не меняет зарядового распределения в кластерах оксидов. В межсферных областях кластеров $[O_{13}Me_{14}]^{2+}$ наблюдается заряд Q_{II} , в два раза превышающий его аналог в кластере $[F_{13}Na_{14}]^+$, причем в оксидах Q_{II} приблизительно равен количеству анионов. Такое неионное распределение электронной плотности получалось ранее для MgO в расчетах методом псевдопотенциала [2], методом ППВ [5], а также ЛМТО—ПАС [7].

Оценки ширины ВЗ (ΔE_g) как разности энергий высшей и низшей заполненных орбиталей показывают сужение ВЗ в ряду MgO—CaO—SrO, согласуясь с известной тенденцией увеличения ионности химической связи в ЩЗО при переходе от Mg к Sr. Однако абсолютные значения ΔE_g примерно в два раза недооценивают экспериментальные значения, сохраняя известный недостаток ФЛП-кластерных (и зонных) ячеечных расчетов. Использованная нами СВК примерно на 1.5 эВ увеличивает величину E_g до разумного количественного согласия с соответствующими экспериментальными значениями.

Однако главный результат представленных здесь расчетов состоит



Однако главный результат представленных здесь расчетов состоит

Полная плотность состояний в валентной зоне MgO, вычисленная для кластера $[O_{13}Mg_{14}]^{2+}$ (1). Парциальные ПС анионов второй координационной сферы (2), межсферной области (3) и центрального атома кластера (4).

в том, что для кластеров оксидов все заполненные $2p$ -состояния лежат выше МТН, а для NaF наоборот. Учет СВК «опускает» ниже МТН (в MgO) лишь несколько низших состояний, сохраняя для состояний вершины ВЗ положительные энергии относительно МТН. Такое поведение вершины ВЗ в MgO и CaO наблюдалось в зонных ФЛП-расчетах [5], а также согласуется с концепцией «неполных резонансов», предложенной для описания оксидов переходных d -элементов [6].

В такой ситуации наиболее последовательным объяснением причины связывания состояний вершины ВЗ в ЩЗО является предположение о наличии положительного относительно МТН потенциального барьера в окрестности аниона. Как показывают наши расчеты, такой барьер в ЩЗО действительно имеет место. Он реализуется как экстремум эффективного потенциала $V_{эфф}(r) = V(r) + l(l+1)/r^2$ благодаря преобладанию центробежного потенциала (ЦБП) над «кристаллическим» $V(r)$ при $r \sim 1 \text{ \AA}$ ($l=1$ для $2p$ -состояний ВЗ). Как следствие на границе анионной МТ-сферы ($r=R_a$) величина ЦБП E_l превосходит модуль МТ-скачка ΔV потенциала $V(r)$ (см. таблицу).

Таким образом, в рамках использованного здесь приближения кристаллического кластера с МТ-потенциалом состояния, соответствующие вершине ВЗ в ЩЗО, в отличие от NaF имеют положительную энергию относительно МТН и частично связываются потенциальным барьером на анионе. Такие квазистационарные состояния принято называть «резонансами формы» [17]. Время жизни электрона в резонансном состоянии конечно, а амплитуда рассеяния на таком состоянии велика [18]. Тогда дополнительный электронный заряд в междоузельном (межсферном) пространстве ЩЗО (по сравнению с NaF) естественно объясняется резонанс-

ным рассеянием электронов на анионах. В соответствии с правилом сумм Фриделя [18] его величина выражается формулой

$$N(E) = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l(E), \quad (1)$$

где $\delta_l(E)$ — фазовый сдвиг, $N(E)$ — дополнительное число электронов в окружении центра рассеяния. Эти электроны, туннелируя сквозь анионные барьеры, частично разряжают анионы в ЦЗО, приближая их зарядовое состояние к O^- .

В используемом в ПКК формализме многократного рассеяния полная плотность состояний (ПС) при $E > \text{МТН}$ рассчитывается по формуле Ллойда [16]. С другой стороны, при резонансном характере состояний ВЗ кривые полной и парциальных плотностей состояний можно аппроксимировать в форме Брейта—Вигнера [18]. Тогда, частично пренебрегая недиагональностью одноэлектронного пропагатора в формуле Ллойда в духе приближения Вейнбергера—Некеля [19], можно получить плотность состояний в виде

$$n(E) = \frac{2}{\pi} \sum_{\alpha} \frac{\Gamma_{\alpha}}{\Gamma_{\alpha}^2 + (E - E_{\alpha})^2}, \quad (2)$$

где α — номер состояния, а полуширина α -го резонанса выражается через первую производную от собственного значения секулярной матрицы $M_{\alpha}(E)$ в (ПКК) по энергии в точке E_{α} :

$$\Gamma_{\alpha} = -(dM_{\alpha}/dE|_{E=E_{\alpha}})^{-1}. \quad (3)$$

Полученные таким способом кривые ПС представлены на рисунке. В целом наблюдается неплохое согласие как с другими расчетами [7, 8], так и с ФЭС-спектром MgO [20]: в спектре полной ПС доминируют две основные полосы, а ширина спектра ПС на половине высоты составляет ~ 3 эВ (в эксперименте ~ 4 эВ). Неоднородное уширение спектра ПС на высокоэнергетическом крыле, по-видимому, соответствует дополнительной ПС от резонансного рассеяния и соответствует продифференцированному по энергии выражению (1) [19]. Меньшая интенсивность высокоэнергетической полосы в спектре полной ПС, по-видимому, объясняется худшим описанием состояний периферийных атомов (вторых соседей кластера $[\text{O}_{12}\text{Mg}_{14}]^{2+}$) в кластерных моделях, в том числе и ПКК.

Таким образом, представленные здесь ПКК-расчеты совершенных оксидов MgO , CaO , SrO и фторида натрия позволяют предположить резонансный характер вершины валентной зоны в ЦЗО. Кривая плотности состояний валентной зоны оксида магния хорошо аппроксимируется в форме Брейта—Вигнера, обычно используемой для анализа спектров в резонансной области, и, следовательно, она может рассматриваться в качестве дополнительного подтверждения выдвинутого предположения. Резонансное рассеяние электронов на потенциалах анионов объясняет экспериментально наличие значительной электронной плотности в междоузельном пространстве ЦЗО [13]. Такое поведение состояний вершины валентной зоны может оказаться универсальным для широкого класса оксидных неметаллических соединений и определять специфику создания и распада элементарных возбуждений в таких системах.

Список литературы

- [1] Луцкич Ч. Б., Луцкич А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 263 с.
- [2] Зароченцев Е. В., Файн Е. Я. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 7. С. 2058—2064.
- [3] Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1987. 287 с.
- [4] Abarenkov I. V., Antonova I. M. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 93. P. 315—323.
- [5] Bukowinski M. S. T. // J. Geophys. Res. 1982. V. 81. № B1. P. 303—310.
- [6] Pendry J. B. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 6. P. 809—824.

- [7] Лобач В. А., Кулябин Б. Е., Медведева Н. И., Жуков В. П., Левашов М. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2238—2240.
- [8] Лобач В. А., Соболев А. Б., Шульгин Б. В. // Журн. структ. хим. 1986. Т. 27. № 6. С. 3—12.
- [9] Лобач В. А., Рубин И. Р., Кружалов А. В., Шульгин Б. В., Иванов В. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2610—2615.
- [10] Кулябин Б. Е., Лобач В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 315—317.
- [11] Bressansin L. M., Ferreira L. G. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3415—3421.
- [12] Келлер Х. // Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 328—342.
- [13] Vidal-Valat G., Vidal J. P., Kurki-Suonio K. // Acta Cryst. 1978. V. A34. P. 594—601.
- [14] Vosko S. H., Wilk I., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200—1211.
- [15] Perdew J. P. // Int. J. Quantum. Chem. 1986. V. 19S. P. 497—523.
- [16] Perdew J. P., Norman M. R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 26. N 10. P. 5445—5450.
- [17] Бэрк Р. Дж. Потенциальное рассеяние в атомной физике. М.: Атомиздат, 1980. 100 с.
- [18] Lloyd P. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 90. N 567. P. 207—216.
- [19] Weinberger P., Neckel A. // J. Phys. C. 1975. V. 8. N 23. P. 4001—4009.
- [20] Kowalzyk S. P., McFeely F. R., Ley L. // Sol. St. Comm. 1977. V. 23. P. 161—169.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
25 июля 1989 г.
В окончательной редакции
16 июля 1990 г.