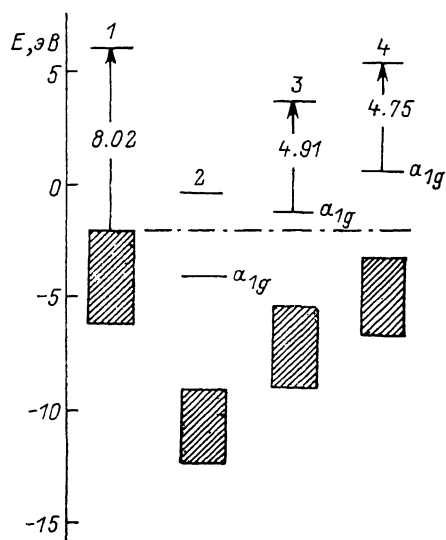


ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ АНИОННОЙ ВАКАНСИИ В ОКСИДЕ МАГНИЯ

А. В. Безель, В. А. Лобач

Возникновение анионной вакансии в MgO и последующий захват ею одного или двух электронов (F^+ , F^- -центры соответственно) сопровождаются значительным искажением ближайшего окружения, существенно влияющим на спектр дефекта [1-4] и, в частности, на энергии поглощения и излучения [3, 5]. Свойства дефекта, его стабильность зависят от расположения индуцированных им локальных уровней относительно зон совершенного кристалла. Цель данной работы состояла в теоретическом анализе особенностей электронной структуры анионной вакансии в MgO при ее различных зарядовых состояниях.

Расчеты F^+ , F^- -центров в MgO на базе приближения внедренного кластера [2-5], а также последовательный расчет методом функций Грина (но без учета деформации решетки) [6] указывают на необходимость учета смещений атомов в окрестности этих дефектов. Экспериментальные данные отно-



Одноэлектронные энергетические диаграммы совершенного MgO (1), «чистой» анионной вакансии (2), F^+ -центра (3) и F^- -центра (4). Заштрихованные прямоугольники соответствуют заполненным $O2p$ -состояниям.

сительно существования «чистых» анионных вакансий в бездефектных кристаллах MgO и соответствующие расчеты в известной нам литературе отсутствуют. Однако можно предположить, что при формировании этого дефекта деформация кристалла проявляется еще сильнее, чем в случае F^+ , F^- -центров. Это обстоятельство предполагает самосогласованный учет смещений атомов в области дефекта, что реализуется в нашей версии приближения внедренного кластера [5, 7, 8]. Аналогичная использовалась в данной работе.

Электронная структура непосредственно кластеров рассчитывалась методом многократного рассеяния, но в отличие от [4] мы использовали приближение атомной сферы [9]. Такая форма одночастичного потенциала более предпочтительна для согласования кластера с кристаллическим остатком (который в нашей версии приближения внедренного кластера учитывается в рамках оболочечной модели [8]), чем стандартное «muffin-tin» приближение [4, 5, 7]. Для согласования между методами заряд ионов в оболочечной модели изменялся на долю заряда захваченного электрона, локализуемого в соответствующей сфере кластера в квантовохимическом расчете. Такое согласование (по заряду орбитали дефекта, а не по полному заряду) позволяет исключить взаимодействия, связанные с перераспределением плотности внутри заполненных оболочек ионов, неявно учтенные при параметризации короткодействующего потенциала [10], и сохранить параметры короткодействия неизменными [5].

На рисунке и в таблице представлены результаты расчетов кластеров, моделирующих совершенный MgO, анионную вакансию, F^+ , F^- -центры в нем. Расчет кластера, моделирующего совершенный кристалл (27 ионов

в поле кристаллического остатка), воспроизводит основные параметры зонной структуры. Группа заполненных состояний p -типа интерпретируется как валентная зона. Все ее состояния практически полностью принадлежат сферам анионов, радиусы которых (1.55 \AA) вычислялись из условия воспроизведения формальных зарядов и потенциалов Маделунга. Ширина запрещенной зоны, оцененная как разность энергий низшего вакантного и высшего заполненного состояний, близка к эксперименталь-

Результаты расчетов дефектов, связанных с анионной вакансией в MgO

Параметр	Коорд. сфера	MgO	Вакансия	F^+	F
Расстояние от центра, \AA	Mg	2.11	2.26	2.16	2.07
	O	2.98	2.83	2.88	2.92
	Mg	3.65	3.76	3.72	3.70
Распределение орбитали a_{1g} , %	Центр	15	58	70	61
	Mg	6	6	3	3
	O	78	35	27	36
	Mg	0	0	0	0
Заряд в сфере (электроны)	Центр	9.93	0.37	1.27	1.74
	Mg	10.01	9.98	9.99	10.01
	O	9.98	9.98	9.98	10.02
	Mg	10.01	10.0	10.0	10.00
Потенциал окружения, R_y	Центр	-1.72	-0.83	-1.30	-1.60
	Mg	+1.73	+1.53	+1.67	+1.80
	O	-1.75	-2.05	-1.89	-1.77
	Mg	+1.75	+1.43	+1.58	+1.75

ному значению (7.77 эВ), что противоречит стандартной недооценке щели (50 %) в локальном приближении к функционалу плотности [11]. С одной стороны, это объясняется увеличением — щели в приближении атомной сферы при больших отношениях радиусов сфер анионов и катионов ($R_0 \approx 2R_{Mg}$) [12]. С другой стороны, вакантные состояния значительно более чувствительны к размерам кластера, чем заполненные. Увеличение размеров кластера должно приводить к сужению зазора между вакантными и пустыми состояниями за счет снижения энергии последних.

Полученные в расчете смещения ионов в окрестности «чистой» вакансии типичны для положительно заряженного дефекта (см. таблицу). Относительно большой нескомпенсированный заряд (+2) приводит к заметному «проседанию» состояний окружения (см. рисунок). При этом низшее пустое одноэлектронное состояние вакансии a_{1g} оказывается в области энергий, соответствующих валентной зоне совершенного кристалла. Аналогичное поведение основного уровня вакансии наблюдалось ранее для Al_2O_3 в [13], где в связи с этим было выдвинуто предположение об отсутствии стабильной «чистой» анионной вакансии в этом кристалле. Наши расчеты без учета поправок на самовзаимодействие [5] приводят к аналогичному заключению в случае MgO.

Захват вакансии одного электрона (F^+ -центр) приводит к «подъему» основного уровня дефекта a_{1g} выше потолка валентной зоны. Расчетная энергия поглощения хорошо согласуется с экспериментальной (4.95 эВ). Самосогласованная геометрия F^+ -центра качественно согласуется с полуэмпирическими данными [1], хотя абсолютные величины смещений первых соседей занижены, а вторых — завышены (см. таблицу).

Нейтрализация заряда вакансии при захвате двух электронов (F -центр) сопровождается почти полным исчезновением деформации (см. таблицу и «подъемом» состояний дефекта относительно вершины валентной зоны. Энергия поглощения несколько занижена по отношению к эксперименту (5.0 эВ; см. рисунок).

В целом полученные результаты соответствуют известным экспериментальным данным относительно оптических проявлений и, в частности, стабильности рассмотренных дефектов.

Список литературы

- [1] Hallibarton J. E., Cowan D. L., Holroyd J. V. // Phys. Rev. 1985. V. B12. N 8. P. 3408—3429.
- [2] Wood R. F., Wilson T. M. // Solid State Comm. 1975. V. 16. P. 545—548.
- [3] Vail J. M., Harker A. H., Harding J. H., Saul P. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1984. V. 17. P. 3401—3414.
- [4] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3129—3132.
- [5] Безель А. В., Лобач В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 294—297.
- [6] Klein B. M., Pickett W. E., Boyer L. J., Zeller R. // Phys. Rev. 1987. V. B35. N 11. P. 5802—5815.
- [7] Безель А. В., Лобач В. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1.
- [8] Безель А. В., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // ЖСХ. 1989. Т. 30. № 5. С. 315—317.
- [9] Andersen O. K. // Electronic Structure of the Complex Systems N. Y.: Plenum Press, 1983. P. 243.
- [10] Gordon R. G., Kim Y. S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 6. P. 3122—3133.
- [11] Perdew J. P. // Int. J. Quantum Chem. 1986. V. 19S. P. 497—523.
- [12] Лобач В. А., Кулябин Б. Е., Жуков В. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2238—2240.
- [13] Choi S., Takeuchi T. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. N 19. P. 1474—1477.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
21 ноября 1989 г.
В окончательной редакции
10 октября 1990 г.

© Физика твердого тела, том 33, № 4, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 4, 1991

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ PbMoO_4

М. И. Караман, В. П. Мушинский, Н. Н. Сырбу, С. В. Хачатурова

Кристаллы PbMoO_4 являются перспективными для различных устройств управления лазерными потоками. Высокая чувствительность к ультрафиолетовому и рентгеновскому излучению позволяет создать приемники и анализаторы спектра в соответствующих областях (0,2—0,4 мкм). Известны их излучательные свойства при возбуждении излучением высокой энергии. Эти кристаллы отличаются коэффициентом акустооптической добротности.

Оптические свойства PbMoO_4 исследованы недостаточно. В литературе известны данные относительно краевого поглощения [1—4], дисперсии показателя преломления в ограниченной области частот [1, 5] и комбинационного рассеяния [6, 7]. В последних работах определены частоты и геометрия Раман-активных мод в PbMoO_4 . Однако сведений о колебательных спектрах ИК-активных фононов в литературе нет.

В данной работе исследованы ИК-спектры отражения PbMoO_4 в области однофононных резонансов (50—900 см^{-1}) в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ и проведены расчеты контура отражения по дисперсионным соотношениям с учетом многоосцилляторной модели.

Полученные ИК-активные полосы согласуются с Раман-активными частотами [6, 7], в которых наиболее длинноволновой фонон обнаруживается при 56,3 см^{-1} . Последнее свидетельствует о том, что исследованная область ИК-отражения 50—1000 см^{-1} охватывает всю область однофононных резонансов.