

УДК 548.4

© 1991

СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ОКСИДЕ БЕРИЛЛИЯ: РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ИСКАЖЕНИЙ РЕШЕТКИ

А. Н. Кислов, А. В. Кружалов, А. Н. Вараксин, В. Г. Мазуренко

Методом молекулярной статики проведено моделирование кристаллов BeO с собственными дефектами по Шоттки и Френкелю. Для расчетов использована модель оболочек с параметрами, полученными путем подгонки модулей упругости, диэлектрических проницаемостей и частот фононов к их экспериментальным значениям. Рассчитанные энергетические характеристики дефектов в оксиде бериллия сравниваются с аналогичными данными для других оксидов. Обсуждается природа аномалий в температурной зависимости ряда физических величин BeO .

Оксид бериллия обладает сочетанием ряда ценных свойств (высокая теплопроводность, радиационная стойкость и т. д.), делающих этот кристалл уникальным. Несмотря на значительное количество теоретических и экспериментальных работ по дефектам в оксиде бериллия, информация об искажениях решетки собственными дефектами (Шоттки, Френкеля) отсутствует. Неизвестны и данные об энергетических характеристиках дефектов в BeO , которые необходимы при изучении радиационного дефектообразования и диффузии. Интерес к собственным дефектам оксида бериллия определяется также наблюдаемыми в нем аномалиями различных характеристик (теплоемкость, скорость звука) [1] и электрического гистерезиса [2].

Настоящая работа посвящена моделированию искажений решетки дефектами по Шоттки и Френкеля, а также расчету их энергетических параметров.

1. Структура оксида бериллия и межионные потенциалы

Оксид бериллия кристаллизуется в структуре вюрцита (пространственная группа C_{6v}^4). В примитивной ячейке содержатся две формульные единицы. Структуру кристалла BeO можно рассматривать как плотнейшую гексагональную упаковку атомов кислорода, где в половине тетраэдрических пустот находятся атомы бериллия. Кроме тетраэдрических пустот, в оксиде бериллия существуют и октаэдрические пустоты. Таким образом, каждый катион в решетке оксида бериллия окружен тремя октаэдрическими и одной тетраэдрической пустотами (рис. 1). Октаэдрические пустоты располагаются в плоскости, перпендикулярной оси $[0001]$ кристалла на расстоянии $\approx 1.61 \text{ \AA}$ от катиона. Тетраэдрическая пустота находится на расстоянии $\approx 1.07 \text{ \AA}$ от катиона.

Для моделирования дефектов в кристалле BeO использовали модель оболочек [3, 4]. В этом случае парный межионный потенциал имеет вид

$$\Phi(r_{ij}) = q_i q_j / r_{ij} + A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}/r_{ij}, \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние между ионами i и j ; q_i — заряд i -го иона; A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} — константы потенциала.

Параметры потенциалов, полученные Уолкером [5] подгонкой рассчитанных модулей упругости и диэлектрических проницаемостей кристалла BeO к их экспериментальным значениям, представлены в табл. 1. Рассчитанная нами с помощью этих параметров полная энергия бездефектной решетки оксида бериллия, равная -48.5 эВ, хорошо согласуется с экспериментальным значением -47.7 эВ [6].

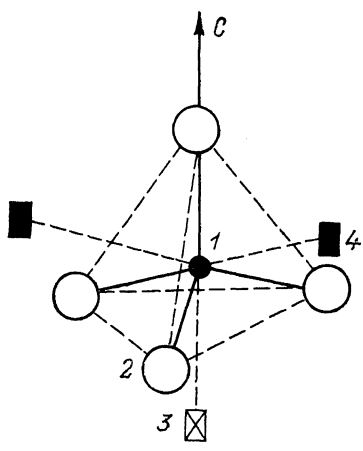


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры BeO.
1 — ион бериллия, 2 — ион кислорода, 3 — центр тетраэдрической пустоты, 4 — центр октаэдрической пустоты.

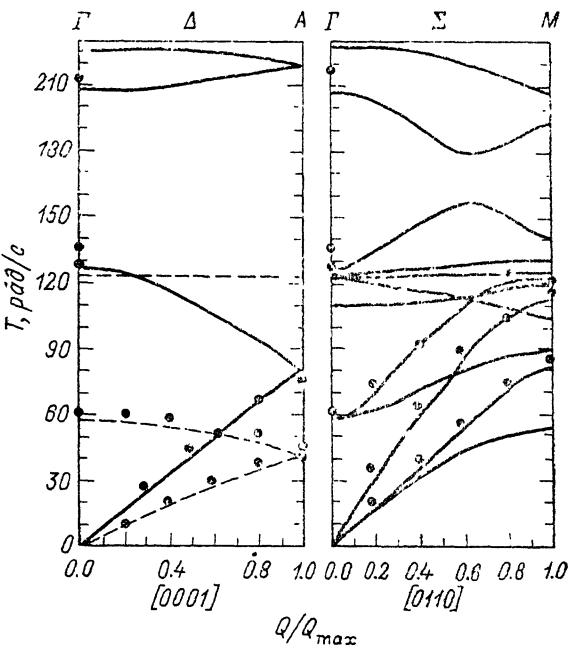


Рис. 2. Дисперсионные кривые для колебаний решетки BeO.
Сплошные кривые — невырожденные моды, штриховые — двукратно вырожденные моды, точки — экспериментальные значения [7].

С целью дополнительной проверки параметров модели нами проведены расчеты дисперсионных кривых оксида бериллия для высокосимметричных

Таблица 1

Параметры потенциалов межйонного взаимодействия BeO [6]

Взаимодействующие ионы	A_{ij} , эВ	ρ_{ij} , Å	C_{ij} , эВ · Å ⁻⁶
O ²⁻ —O ²⁻	22764.3	0.1490	27.88
Be ²⁺ —O ²⁻	845.95	0.2791	0.0
Be ²⁺ —Be ²⁺	0.0	—	0.0

Ион	Заряд оболочки, e	Константа связи, эВ · Å ⁻²
Be ²⁺	2.1046	721.60
O ²⁻	-2.8106	103.07

направлений (рис. 2). Хорошее согласие вычисленных нами частот фононов в BeO с их экспериментальными значениями [7] говорит о корректности используемых параметров межйонных потенциалов.

Моделирование дефектов в оксиде бериллия проводили методом молекулярной статики [8] по программе MOLSPRD [9, 10]. В этом подходе энергия образования дефекта E_d представлена в виде

$$E_d = E_1 - E_0, \quad (2)$$

где E_1 и E_0 — энергии кристалла с дефектом и без дефекта соответственно. При вычислении энергии E_1 учитывали, что дефект производит деформацию кристаллической решетки в значительной области вокруг себя. В непосредственной близости от дефекта (100—150 ионов) смещения ионов вычисляли из условия минимума полной энергии кристалла с дефектом. В остальной области использовали континуальное приближение Мотта—Литтлтона [11]. Как отмечалось выше, электронную поляризуемость ионов кристалла дефектом учитывали в рамках оболочечной модели [3, 4]. Энергии E_0 и E_1 рассчитывали в приближении парных межионных взаимодействий, описанных ранее. Расчеты проводили для следующих дефектов: а) анионная и катионная вакансии, б) дефект по Шоттки; в) междуузельные ионы Be в тетраэдрической и октаэдрической пусто-

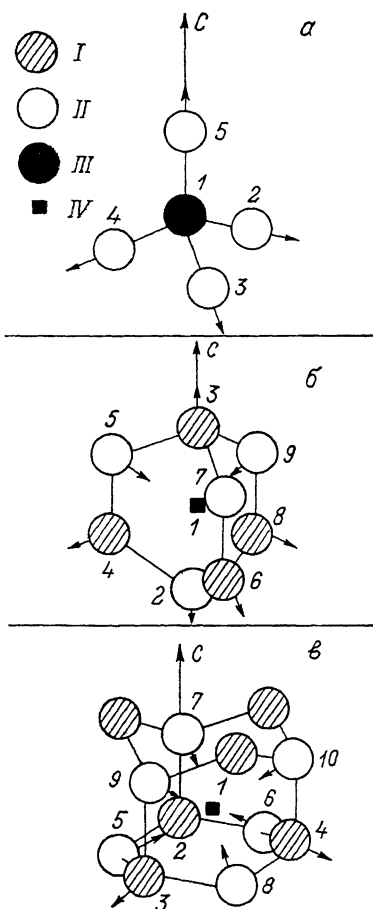


Рис. 3. Фрагмент дефектной области оксида бериллия: катионная вакансия (а), ион Be в тетраэдрической пустоте (б), ион Be в октаэдрической пустоте (в).

Стрелками отмечено направление смещений ионов. I — ион бериллия, II — ион кислорода, III — катионная вакансия, IV — междуузельный ион бериллия.

тах, г) катионный дефект Френкеля с ионом бериллия в тетраэдрической или октаэдрической пустотах, д) комплекс-вакансия и междуузельный ион в ближней окта- или тетраэдрической пустоте.

Таблица 2

Энергии образования собственных дефектов в BeO и некоторых оксидах

Дефект	Энергия, эВ			
	BeO	ZnO	MgO	CaO
Анионная вакансия	29.0	—	25.9	21.0
Катионная вакансия	27.6	—	24.5	21.7
Дефект по Шоттки	8.1	5.9	8.8	6.7
Междуузельный катион в тетраэдрической пустоте	-17.1	—	-12.2	-11.4
в октаэдрической пустоте	-18.8	—	—	—
Катионный дефект по Френкелю с катионом в тетраэдрической пустоте	10.5	—	12.3	10.3
с катионом в октаэдрической пустоте	8.8	7.7	—	—

Таблица 3

Смещение ближайших к дефекту ионов в BeO

Дефект	Номер иона	Ион	Координаты ионов, Å		Смещение, Å	Смещение, % от длины связи	
			после релаксации				
			до релаксации	4			5
1							
Катионная вакансия	1	$V_{\frac{1}{2}}$	0;	0,0	0;	0,0	0,0
	2	O_2^-	0,779;	-0,534	0,979;	1,705;	0,436
	3	O_2^-	0,779;	-0,534	0,979	-1,705;	0,436
	4	O_2^-	1,558;	0;	-1,968;	0;	0,436
	5	O_2^-	0;	1,654	0;	2,134	0,480
Ион Be в тетраэдрической пу- стоге	1	$I_{\frac{1}{2}}$	0;	-1,329	0;	-1,329	0,0
	2	O_2^-	0;	-2,729	0;	-2,732	0,010
	3	Be^{2+}	0;	0,0	0;	0,467	0,7
	4	Be^{2+}	-1,558;	0;	-1,839;	0;	0,343
	5	O_2^-	-1,558;	0;	-1,380	0;	-0,189
	6	Be^{2+}	0,779;	-2,189	0,914;	-1,584;	0,343
	7	O_2^-	0,779;	-2,189	0,687;	-1,193;	-0,189
	8	Be^{2+}	0,779;	-2,189	0,914;	1,584;	0,343
	9	O_2^-	0,779;	-2,189	0,687;	1,193;	-0,189
	10	O_2^-	0;	1,655	0;	1,855	0,200
Ион Be в октаэдрической пу- стоге	1	I_M	1,555;	0;	1,555;	0;	0,0
	2	Be^{2+}	0;	0,0	-0,216;	0;	0,275
	3	Be^{2+}	2,337;	-1,349;	2,438;	-1,535;	0,275
	4	Be^{2+}	2,337;	1,349;	2,438;	1,535;	0,275
	5	O_2^-	0,779;	-0,534	0,839;	-1,254;	-0,156
	6	O_2^-	0,779;	0,534	0,839;	1,254;	-0,156
	7	O_2^-	0;	1,655	0,143;	0;	-0,180
	8	O_2^-	3,415;	0;	2,991;	0;	-0,156
	9	O_2^-	2,337;	-1,349;	2,261;	1,222;	-0,180
	10	O_2^-	2,337;	1,349;	2,261;	1,222;	-0,180

 V_k — вакансия, I_M — междоузельный ион Be.

На рис. 3 представлены некоторые рассмотренные дефекты и смещения ионов в дефектной области. Например, для вакансии в BeO , как и в случае вакансий в других ионных кристаллах, наблюдается смещение ближайших ионов от вакансии (рис. 3, *a*), что обусловлено действием избыточного заряда вакансии.

Полученные энергии образования собственных дефектов оксида бериллия представлены в табл. 2. Здесь же для сравнения приведены известные аналогичные характеристики для изоструктурного кристалла ZnO [12] и других оксидов MgO [6], CaO [13]. Известно, что необлученные, номинально чистые кристаллы оксида бериллия и другие ШЗО являются нестехиометричными с нехваткой металла. Аддитивное окрашивание в парах металла приводит к эффективному образованию анионных вакансий и нестехиометричности по анионной подрешетке. Междоузельные ионы катионов или анионов до настоящего времени не наблюдались. Все сказанное выше не противоречит данным табл. 2, анализ которой показывает, что вероятность образования дефектов по Шоттки в оксиде бериллия и представленных ШЗО выше, чем дефектов по Френкелю. С точки зрения радиационной стойкости кристаллов BeO представляет интерес вопрос об устойчивости собственных дефектов. Все рассмотренные дефекты, за исключением дефекта «д», являются устойчивыми.

Расчеты показывают, что комплекс «катионная вакансия—междоузельный ион бериллия в соседней тетраэдрической или октаэдрической пустотах» оказывается неустойчивым: катион, помещенный в соседнее междоузелье, возвращается в исходное положение. Если это так, то пары Френкеля этого типа, генерируемые при облучении BeO высокоэнергетическим излучением, будут «схлопываться», что должно привести к высокой радиационной стойкости катионной подрешетки этого кристалла. Кстати, на этот факт обращают внимание ряд экспериментаторов, например [14].

В табл. 3 представлены координаты ближайших к дефекту ионов до учета релаксации решетки и после. В ней также даны смещения ионов в англестремах и процентах от длины связи с данным дефектом. Знак «—» перед смещениями означает, что ионы приближаются к дефекту. В случае катионной вакансии наблюдается анизотропное смещение ионов кислорода. Ионы кислорода, находящиеся в плоскости, перпендикулярной оси C , смещаются симметрично на одинаковые расстояния, тогда как ион кислорода (5) вдоль оси смещается на 3.5 % больше. Интересно отметить очень малое смещение иона O (2) на оси C в случае междоузельного иона Be , находящегося в тетраэдрической пустоте (табл. 3).

В работе [2] для объяснения существования электрического гистерезиса в кристаллах BeO была выдвинута идея о существовании для иона Be двухъямного потенциала. Наши вычисления потенциальной энергии катиона в зависимости от его положения в тетраэдре BeO_4 вдоль оси C (рис. 1) показали наличие только одного минимума.

Следует подчеркнуть близкий характер величин образования дефектов в BeO и в ряде других бинарных оксидах (табл. 3), хотя некоторые значения энергий образования сильно отличаются. Как отмечалось выше, для оксида бериллия наблюдали ряд аномалий в области 150—600 К [1, 2]. Кроме того, при измерении токов деполяризации в кристаллах BeO обнаружены два пика с энергиями активации 0.47 и 0.56 эВ [15]. Авторы этих работ объясняли аномалии перемещением ионов Be с созданием собственных дефектов или переориентацией диполей, связанных с примесями. Наши расчеты позволяют отдать предпочтение второму механизму, поскольку генерация собственных дефектов термическим путем при температурах 150—600 К в оксиде бериллия маловероятна.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

[1] Мазуренко В. Г. // Автореф. канд. дис. Свердловск, 1981.

[2] Sawada S., Hirotsu S., Iwamura H., Shiroishi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1973. V. 35. N 3. P. 946.

[3] Толпыго К. Б. // ЖЭТФ. 1950. Т. 20. № 6. С. 497—509.

- [4] Dick B. G., Overhauser A. W. // *Phys. Rev.* 1958. V. 12. N 1. P. 90—103.
- [5] Stoneham A. M. Handbook of interatomic potentials. I. Ionic crystals. Harwell-report. AERE-R9598. 153 p.
- [6] Catlow C. R. A., Dixon M., Mackrodt W. C. // *Lect. Notes Phys.* 1982. V. 166. P. 130—161.
- [7] Ostheller G. L., Schmunk R. E., Brugger R. M. // *Neutron inelastic scattering*. IAEA. Vienna, 1968. V. 1. P. 315—324.
- [8] Catlow C. R. A. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 1989. V. 85. N 5. P. 335—340.
- [9] Соболев А. Б., Вараксин А. Н., Кеда О. А., Хайменов А. П. // *ФТТ.* 1990. Т. 32. № 8. С. 2255—2259.
- [10] Мосеев Н. В., Вараксин А. Г., Гоцинский Б. Н. // *Моделирование на ЭВМ дефектов и процессов в металлах.* Л., ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1990. С. 200—201.
- [11] Mott N. F., Littleton M. J. // *Trans. Faraday Soc.* 1938. V. 34. N 3. P. 485—499.
- [12] Mackrodt W. C., Stewart R. F. // *J. Phys. Colloq.* 1980. V. 41. C6. Suppl. 7. P. 64—67.
- [13] Mackrodt W. C., Stewart R. F. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1979. V. 12. N 23. P. 5015—5036.
- [14] Henderson B., Wertz J. E. *Defects in the alkaline earth oxides with applications to radiation damage and catalysis.* London. Taylor and Francis, 1977. 159 p.
- [15] Muccilo R., Black A. R. // *J. Nucl. Mater.* 1976. V. 61. N 1. P. 66—70.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
5 мая 1991 г.