

## ЗОННАЯ СТРУКТУРА ИДЕАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА ОКСИТОРИДА ИТТРИЯ

Б. Е. Кулябин, В. А. Лобач

В кубической модификации YOF имеет структуру флюорита, т. е., как и  $\text{CaF}_2$ , содержит три атома в примитивной ячейке, но все три атома различны: Y, O, F [1]. Следовательно, в первом приближении YOF моделирует ситуацию, когда в оксиде одна из анионных (кислородных) под-

Положение центров зон и максимумов полос рентгеновских  
электронных спектров и расчетной плотности состояний YOF и LiF

Соединение		Энергия состояний, эВ					
		Кислород		Фтор		Иттрий	
		2s	2p	2s	2p	4p	3d
YOF	расч.	-17.1	-2.9	-20.9	-7.9	-20.4	7.3
	эксп.	-21.0	-5.2	-30.1	-9.0	-25.9	—
LiF	расч.	—	—	-26.0	-6.9	—	—
	эксп.	—	—	-30.5	-9.5	—	—

решеток замещена подрешеткой фтора. Возникающие при этом изменения в электронной энергетической структуре и плотности состояний могут иметь общий характер как для простейших, так и для сложных многокомпонентных оксидов. Анализ таких изменений затруднен из-за отсутствия самосогласованных зонных расчетов оксифторидов.

В данной работе рассчитаны полная плотность состояний (ППС) и распределение электронной плотности в кристалле YOF (и для сравнения LiF) самосогласованным методом ЛМТО в приближении «атомной сферы» (ПАС) [2]. В расчет ПС включалось 50 точек на одну неприводимую часть зоны Бриллюэна. Кроме того, рассчитывались интегралы по АС от функции электронной плотности  $\rho(r)$  («эффективные за-

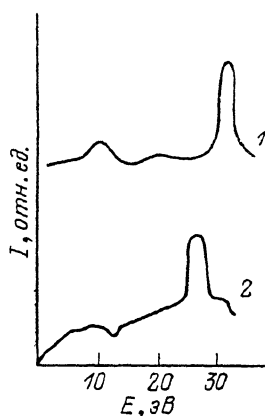


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные спектры LiF (1), YOF (2) [3].

ряды АС»), характеризующие эффективные заряды ионов [кристаллической решетки, а также зазоры между валентной зоной (ВЗ) и зоной проводимости (ЗП) —  $E_g$ , ширины ВЗ —  $\Delta E_v$ . Рассчитанные положения центров зон сопоставлены с экспериментальными [3] в таблице.

Рентгеновские электронные спектры YOF и LiF (рис. 1) хорошо воспроизводятся в расчетах ППС (рис. 2). При этом имеет место количественное согласие в относительном расположении полос (разностях энергий зон), а длинноволновый сдвиг ППС относительно экспериментальных спектров, по-видимому, объясняется особенностями измерений, с одной стороны, и спецификой выбора начала отсчета энергий в методе ЛМТО—ПАС — с другой.

Как и следовало ожидать, из начального различия ионизационных потенциалов O и F (13.61 и 17.42 эВ соответственно) ВЗ YOF состоит из двух подзон. Верхняя O-подзона, как и в большинстве оксидов, формиру-

ются  $2p$ -состояниями кислорода [4-8]. Анализ парциального состава показывает незначительное (до 5 %) примешивание к ней  $p$ -состояний фтора и  $d$ -состояний иттрия. За ней следует F-подзона с доминирующим вкладом  $2p$ -состояний фтора и незначительным примешиванием  $p$ -состояний кислорода и  $d$ -состояний иттрия. В расчете O- и F-подзоны разделены щелью  $\sim 3$  эВ. Наличие этой щели в эксперименте неочевидно ввиду слабого амплитудного разрешения спектра в этой области, хотя максимумы 5.2 и 9.0 эВ достаточно четко выражены. Известно, что расчеты в приближении функционала плотности (ФЛП) обычно занижают ширину ВЗ [9]. Однако в подавляющем большинстве случаев эта недооценка не превосходит половины  $\Delta E_V$ . С учетом поправки для обеих подзон можно предположить, что щель в данном случае имеет место. Однозначный ответ может быть получен после детальных экспериментальных исследований (например, по-

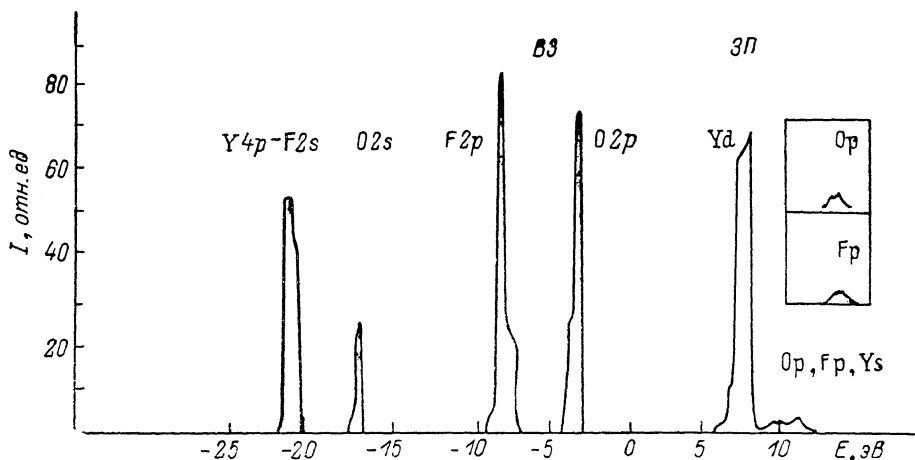


Рис. 2. Расчетная плотность состояний YOF.

средством кросс-люминесценции) или теоретически при корректном учете диэлектрического экранирования в обменно-корреляционном потенциале. Эти рассуждения относятся и к щели между квазиостовными подзонами (экспериментальные максимумы 21 и 30.1 эВ соответственно). Верхняя из них является преимущественно O— $2s$ -подзоной с небольшим вкладом  $p$ -состояний иттрия, а нижняя подзона наряду с F— $2s$ -подзоной содержит доминирующий вклад  $p$ -состояний. Зазор между валентной F— $2p$ - и квазиостовой O— $2s$ -подзонами составляет 7.3 эВ и не превосходит полученного в данном расчете  $E_g=7.85$  эВ (который в свою очередь в ФЛП всегда меньше истинной ширины ЗП [7]). Следовательно, оксифторид иттрия может быть рассмотрен как перспективный материал для кросс-люминесценции.

Расчитанные эффективные заряды АС по сферам равного объема  $Q_O=7.36$  и  $Q_F=7.77$  (в единицах заряда электрона) указывают на значительную делокализацию  $2p$ -состояний кислорода по отношению к  $2p$ -состояниям фтора, так как парциальные вклады  $2s$ -состояний O и F в  $Q_O$  и  $Q_F$  практически одинаковы и равны соответственно 1.96 и 1.99. В пользу такого утверждения свидетельствует также больший по отношению к  $2p$ -состояниям фтора вклад  $2p$ -состояний кислорода в возбужденную  $2p3s$ -конфигурацию в ЗП (вставка к рис. 2). Такое поведение согласуется с резонансным характером состояний вершины ВЗ в щелочноземельных оксидах [4-8].

#### Список литературы

- [1] Wyckoff R. W. // Crystall Structures. 1964. V. 1. N 4. P. 247—250.
- [2] Andersen O.-K. // The electronic structure of complex systems / Ed. P. Pharican, W. M. Tammerman. Plenum Press, 1984. N 4.

- [3] Лобач В. А., Шульгин Б. В., Шабанова И. Н., Трапезников В. А., Сергушин Н. П., Соболев А. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 7. С. 2002—2004.  
 [4] Abarenkov I. V., Antonova I. M. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 93. P. 315—323.  
 [5] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 2931—2933.  
 [6] Лобач В. А., Рубин И. П., Кружалов А. В., Шульгин Б. В., Иванов В. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2610—2615.  
 [7] Лобач В. А., Кулябин Б. Е., Жуков В. П., Медведева Н. И., Левашов М. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2238—2240.  
 [8] Taurian O. E., Tang Kai A. H., Lobatch V. A. // J. Phys. Chem. Sol. 1986. V. 47. N 1. P. 59—64.  
 [9] Daude N., Joanin C., Gout C. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 4. P. 2399—2405.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
16 января 1989 г.

УДК 537.226

Физика твердого тела, том 31, в. 5, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989

## АНОМАЛЬНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ПЕРЕСТРОЙКИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА $Rb_2ZnCl_4$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

В. К. Магатаев, В. Ф. Глушков, В. В. Гладкий,  
В. Б. Козин, Л. М. Яковлева

Кристалл  $Rb_2ZnCl_4$  претерпевает два структурных фазовых перехода: при понижении температуры из исходной фазы  $D_{2h}$  в несоразмерную при  $T = T_i = 30^\circ C$ , а затем в соразмерную полярную фазу  $C_{2v}$  с утроением элементарной ячейки при  $T = T_c = 195 K$ . Спонтанная поляризация ниже  $T_c$  направлена вдоль оси  $b$  ( $Y$ ), а утроение ячейки происходит вдоль оси  $c$  ( $Z$ ) [1]. Многие аномальные свойства этого кристалла в области несоразмерной фазы, в частности различные эффекты «памяти», обусловлены закреплением квазидоменной (солитонной) структуры на неоднородностях решетки в метастабильных состояниях [1, 2].

Цель данной работы — выяснение характера изменения доменной структуры с температурой в полярной фазе  $Rb_2ZnCl_4$  по результатам измерения аномальной компоненты  $q_{23}$  макроскопического квадрупольного момента. Согласно [3], такая компонента пропорциональна спонтанной поляризации  $P_s$  и ширине  $L$  домена

$$q_{23} = (K/2) |P_s| L, \quad (1)$$

а разность потенциалов  $v$  между двумя парами электродов, нанесенных на ребра образца (см. рисунок), равна

$$v = \tau l / C = (2l/C) q_{23}, \quad (2)$$

где  $\tau = 2q_{23}$  — линейная плотность связанных электрических зарядов на ребрах,  $l$  — длина электрода,  $C$  — емкость образца. Коэффициент  $K$  в равенствах (1), (2) для образца с регулярной доменной структурой (см. рисунок) равен  $+1$ , а в том случае, когда  $P_s$  в каждом домене изменяет знак на противоположный,  $K = -1$ , т. е. коэффициент  $K$ , а следовательно,  $q_{23}$  и  $v$  чувствительны в «фазе» пространственно-модулированной поляризации. Нарушение регулярности доменной структуры должно приводить к тому, что среднее по образцу абсолютное значение  $q_{23}$  (а также  $v$ ) уменьшается, т. е. значение  $K$ , вообще говоря, может принимать любые значения в интервале  $-1 \leq K \leq +1$  [4].