

Расчет энергии связи диполона в оксидах щелочно-земельных металлов и энергии основного состояния F_c^+ -центра окраски (диполон + электрон) в MgO

© Г.А. Розман

Псковский государственный педагогический институт,
180760 Псков, Россия

E-mail: pgpi@pennet.pskov.ru

(Поступила в окончательном виде 5 апреля 1999 г.)

Методом, разработанным автором, рассчитаны энергия связи простейшего нейтрального дефекта кристаллической решетки — диполона, состоящего из расположенных по соседству разноименных вакансий в оксидах щелочно-земельных металлов со структурой NaCl (MgO, CaO, SrO, BaO). Обнаружена корреляция рассчитанных величин с рядом физических характеристик этих кристаллов. Двумя независимыми квантово-механическими методами рассчитана энергия основного состояния кристалла MgO с F_c^+ -центром окраски (диполон + электрон). Численные результаты этих расчетов практически совпадают.

I. Энергия связи диполонов в оксидах щелочно-земельных металлов со структурой NaCl

Оксиды щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) широко применяются как в научных исследованиях, так и в технике. Это связано с их высокой радиационной стойкостью, механической прочностью, высокой температурой плавления, хорошей прозрачностью в инфракрасной и оптической областях спектра. По своей структуре они являются двухвалентными аналогами щелочно-галогенидных кристаллов (ЩГК). Однако в отличие от последних оксиды ЩЗМ как теоретически, так и экспериментально изучены значительно слабее.

Установлено [1], что в оксидах ЩЗМ со структурой NaCl энергетически наиболее выгодным является образование дефектов по Шоттки. Обладая эффективными электрическими зарядами, вакансии взаимодействуют между собой и образуют комплексы, простейшим из которых является нейтральная пара — диполон. В ЩГК, где диполоны изучены детально [2–4], экспериментально и теоретически, установлен вклад этих дефектов в диэлектрические потери и внутреннее трение, в электро- и диффузионные процессы, в кинетику образования и взаимопревращения центров окраски (ЦО). Можно предполагать подобную роль диполонов и в оксидах ЩЗМ со структурой NaCl. Выше отмечалось, что эти соединения изучены недостаточно. В частности, ни экспериментально, ни теоретически не определена основная характеристика диполонов в оксидах ЩЗМ — их энергия связи.

Автором данного сообщения разработан графико-аналитический метод определения этой величины [5]. Он основан на анализе графиков трансцендентного уравнения, полученного в работе [6] для концентрации всех вакансий в ионных кристаллах (как одиночных, так и

ассоциированных в диполоны)

$$c = A \exp\left(-\frac{E - \gamma c}{2kT}\right), \quad (1)$$

где E — энергия образования двух изолированных вакансий разного знака, $\gamma = 2\alpha U \exp U/kT$, U — энергия связи диполона, α — ориентационный множитель, определяющий энергетически эквивалентные положения диполона в кристаллической решетке, T — абсолютная температура кристалла. При отсутствии взаимодействия разноименных вакансий $U = 0$ выражение (1) переходит в обычную формулу для концентрации одиночных вакансий по Шоттки.

На графике $c = c(T)$ уравнения (1) существует особая точка, которой соответствует бесконечно быстрый рост концентрации всех вакансий $\frac{\partial c}{\partial T} = \infty$. Из физических соображений [7] этот процесс можно рассматривать как процесс плавления. Наша гипотеза нашла развитие в работе [8].

Табулирование уравнения (1) для каждого оксида ЩЗМ проводилось с двумя входами: при данной энергии дефектообразования [9] варьировались величина U и температура T , значения которой выбирались вблизи температуры плавления данного кристалла. По составленным таблицам строились графики $c = c(T)$ и определялась температура T_∞ , при которой $\partial c / \partial T = \infty$. Затем по графику зависимости T_∞ от U и по экспериментальному значению температуры плавления данного кристалла находилась искомая энергия связи диполона U . В таблице представлены полученные результаты (вторая строка),

Энергия связи диполона (V), постоянная решетки (a) и температура плавления (T_{melt}) в оксидах ЩЗМ

Кристалл	MgO	CaO	SrO	BaO
U, eV	2.197	1.818	1.420	1.238
$a, \text{Å}$	2.104	2.401	2.578	2.762
$T_{\text{melt}}, \text{K}$	3075	2860	2730	2126

кроме того, приведены известные значения постоянной решетки и температуры плавления [10], которые физически коррелируют между собой.

II. Расчет энергетических состояний F_c^+ -центра в оксидах ЦЗМ по методу молекулярных орбиталей (МО ЛКАО)

Обладая электрическим моментом, диполоны взаимодействуют с другими дефектами кристаллической решетки. В принципе возможны различные реакции образования F_c^+ -центра, состоящего из захватившего электрон диполона

$$\begin{aligned} \text{a) } & V^{+2}V^{-2} + e^{-1} \rightarrow F_c^+, \\ \text{b) } & V^{+2}V^{-2} + e^0 \rightarrow F_c^+ + e^{+1}, \\ \text{c) } & F + e^0 \rightarrow F_c^+ + e^{+1} + Me^{+2}, \\ \text{d) } & F + V^{-2} \rightarrow F_c^+ \text{ и т. д.,} \end{aligned} \quad (2)$$

где использованы стандартные обозначения двухзарядных вакансий ($V^{\pm 2}$) и диполона ($V^{+2}V^{-2}$), F -центра окраски ($V^{+2}e^{-1}$), экситона (e^0), электрона (e^{-1}) и дырки (e^{+1}), междуузельного иона (Me^{+2}) и F_c^+ -центра (диполон + электрон).

Множество реакций (2) свидетельствует о высокой степени вероятности образования F_c^+ -центра и о важности изучения рассматриваемого центра в общей кинетике образования ЦО.

Не останавливаясь на стандартных операциях применения метода МО [11], отметим лишь особенности F_c^+ -центра: он обладает симметрией C_{4v} , имеющий порядок $g = 8$. Анализ приводимых представлений позволяет установить, что существует 5 энергетических состояний F_c^+ -центра, из них два относятся к одномерному неприводимому представлению A_1 , одно — к одномерному неприводимому представлению B_1 , два — к двухкратно вырожденному состоянию, соответствующему неприводимому представлению второго порядка E .

Энергия различных состояний F_c^+ -центра может быть получена в результате решения векового уравнения пятого порядка, составленного по обычной схеме решения подобных квантово-механических задач [11].

Исходя из симметрии волновых функций неприводимых представлений [13], устанавливаем, что представлению A_1 соответствует наинизшее энергетическое состояние F_c^+ -центра. Для оценочных численных расчетов в качестве базисной функции была выбрана атомная волновая функция, радиальная часть которой при $n = 4$ и $l = 0$ (слабо связанное состояние для нашего F_c^+ -центра) равна [12]

$$R = (4a_0^{3/2})^{-1} \left(1 - \frac{3}{2}\rho + \frac{1}{2}\rho^2 - \frac{1}{24}\rho^3 \right) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right), \quad (3)$$

где $\rho = r/2a_0$, a_0 — радиус первой боровской орбиты.

Численный расчет энергии основного состояния F_c^+ -центра в оксиде MgO дает для состояния $A_1^{(1)}$

$$E_{A_1^{(1)}} \approx -2.52 \text{ eV}. \quad (4)$$

Энергия состояния $A_1^{(2)}$ составляет $E_{A_1^{(2)}} \approx -0.28 \text{ eV}$.

Для других состояний при отсутствии перекрытия атомных орбиталей получаются значения $E_{A_1^{(2)}}$. Автору известна лишь одна публикация экспериментальных исследований [14], где F_c^+ -центру в кристалле MgO можно сопоставить полосу, энергетическое положение которой удовлетворительно согласуется с определенным нами значением энергии основного состояния F_c^+ -центра. Из частного сообщения автору стала известна еще одна теоретическая работа [15], в которой иным методом определена изучаемая нами характеристика F_c^+ -центра. Авторы [15] нашли, что $E = -2.42 \text{ eV}$, что практически совпадает с вычисленной нами величиной (4).

III. Квантово-механический расчет величины E_{MgO}

Несмотря на то, что выше приведены два расчетных значения энергии основного состояния F_c^+ -центра в кристалле MgO, будет не бесполезным привести еще один независимый метод расчета искомой величины.

За основу берется реакция (1а). Гамильтониан системы составляется из гамильтониана электрона (в поляронном состоянии), к которому добавлена потенциальная энергия взаимодействия электрона с эффективными зарядами диполона. Энергия поляризации кристалла не включается в гамильтониан, энергия основного состояния кристалла без дефекта принимается за начало отсчета энергии. Не включаются в гамильтониан и энергии взаимодействия электрона с акустическими и поперечными оптическими колебаниями в силу их малости.

В качестве оценочной функции берется волновая функция полярона [16]

$$\Psi = A(1 - \alpha r) \exp(-\alpha r); \quad \alpha = \frac{me^2}{2\hbar^2} \left(\frac{3}{\epsilon} + c \right); \quad A = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{7\pi}}.$$

Численная оценка энергии основного состояния F_c^+ -центра в кристалле MgO дает

$$E_{F_c^+} \approx -2.33 \text{ eV}. \quad (5)$$

Данный результат безусловно является оценочным в силу сделанных упрощений. Учитывая, что вариационный метод всегда дает заниженное по модулю числовое значение, можно считать, что получено еще одно подтверждение реальности существования F_c^+ -центра окраски.

Как уже отмечалось выше, F_c^+ -центру уделяется мало внимания, несмотря на то, что он относительно легко обнаруживается, обладая асимметрией. Это позволяет

использовать помимо оптических и электрические методы исследования (изучение диэлектрических свойств и поляризационной люминесценции), на что указывалось и в работе [17].

Список литературы

- [1] S. Vempoti Chitra, P.W.M. Jacobs. *Cryst. Lattice Defects Amorph. Mater.* **10**, 1, 9 (1983).
- [2] А.А. Воробьев. Щелочно-галлоидные кристаллы. Кн. 1–4. Изд-во Томского ун-та, Томск (1968–1969).
- [3] Материалы Всесоюз. конф. "Физика диэлектриков и перспективы ее развития". Т. 1 и 2. Л. (1973).
- [4] Труды ИФ АН Эстонии. Вып. 43–67 и др. Тарту (1975–1990).
- [5] Г.А. Розман. *ФТТ* **19**, 9, 1840 (1977).
- [6] Г.А. Розман. Деп. ВИНТИ, № 2325-76 (1976).
- [7] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ОГИЗ, М.–Л. (1948).
- [8] M. Ross, J. Wolf. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2, 214 (1986).
- [9] В.Н. Чеботин. *Физическая химия твердого тела. Химия*, М. (1982).
- [10] Таблицы физических величин / Под ред. акад. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976).
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Физматгиз*, М. (1963).
- [12] Д.И. Блохинцев. *Основы квантовой механики. Высш. шк.*, М. (1961). С. 163.
- [13] Р. Нокс, А. Голд. *Симметрия в твердом теле. Наука*, М. (1970).
- [14] Т.Н. Кярнер, С.А. Долгов, Т.И. Савихина, Б.Т. Тажигулов. Труды ИФ АН Эстонии. Вып. 61, 139 (1987).
- [15] K.C. To, A.M. Stoneham, J.W. Henderson. *Phys. Rev.* **181**, 1237 (1969).
- [16] С.И. Пекар. *Исследования по электронной теории кристаллов. Физматгиз*, М. (1951).
- [17] П.П. Феофилов. *Изв. АН СССР. Сер. физика.* **31**, 5, 788 (1967).