

УДК 535.37 : 548.0

ЛОКАЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛЕ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

А. Н. Васильев, К. Б. Топорнин и Р. А. Эварестов

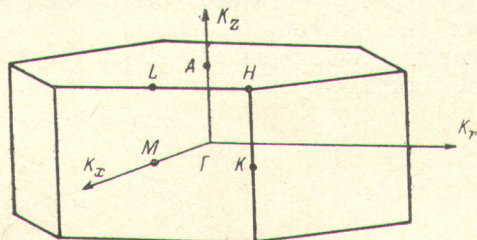
На основе модели квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) выполнен расчет электронной структуры локальных центров в кристалле оксида бериллия. Рассчитаны основные характеристики электронной структуры совершенного кристалла и получение относительно его зон локальных уровней вакансий кислорода и бериллия и примесного атома бора в узле азота.

Введение

В последнее время внимание исследователей привлекают широкозонные кристаллы оксидов (такие, как BeO , MgO , Y_2O_3), в частности, с точки зрения возбуждения люминесценции в области вакуумного ультрафиолета [1].

Для понимания оптических свойств таких кристаллов существенно знание природы образующихся в них локальных центров (вакансий, дефектов замещения) и расположения локальных уровней относительно зон совершенного кристалла.

Настоящая работа посвящена расчету электронной структуры локальных центров (ЛЦ) в кристалле оксида бериллия — сравнительно мало теоретически изученном оксиде. Рассчитаны основные характеристики электронной структуры совершенного кристалла (ширина валент-



Зона Бриллюэна для структуры вюрцита (гексагональная решетка).

ных и запрещенной зон, распределение электронной плотности) и положение относительно его зон локальных уровней вакансий кислорода и бериллия и примесного атома бора в узле азота.

Для расчета используется модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) [2, 3], позволяющая в рамках одних и тех же приближений рассчитать электронную структуру совершенного и примесного кристаллов, при правильном учете симметрии каждого из рассматриваемых объектов. Благодаря специальному выбору квазимолекулы (в форме расширенной элементарной ячейки, содержащей несколько примитивных) и введению циклических граничных условий при расчете ее электронной структуры удается передать состояния совершенного кристалла в точках симметрии зоны Бриллюэна (ЗБ). Заменяя затем атом кристалла-матрицы примесью или дефектом, в методе КРЭЯ рассчитывают кристалл с ЛЦ и осуществляют привязку локальных уровней к зонной схеме совершенного кристалла.

В окислах, состоящих из атомов с существенно различными электроотрицательностями, происходит сильное перераспределение электронной плотности по сравнению с системой не взаимодействующих атомов. Поэтому расчет электронной структуры BeO должен проводиться с самосогласованием. Реализация процедуры самосогласования для кристаллов осложняется необходимостью суммирования по большому числу занятых состояний с волновым вектором, изменяющимся в приведенной зоне Бриллюэна. Развитая в [4] теория специальных точек ЗБ позволяет ограничиться при таком суммировании сравнительно небольшим числом значений вектора k , вносящих наибольший вклад в электронную плотность кристалла.

В [5] предложена схема самосогласованного расчета кристалла в квазимолекулярной модели, основанная на методе КРЭЯ и теории специальных точек ЗБ. Эта схема использована нами в настоящей работе при расчете электронной структуры совершенного кристалла BeO, который обсуждается в следующих разделах.

Метод расчета

Кристалл BeO обладает структурой вюрцита с несимметричной пространственной группой симметрии C_{6v}^4 , [6], элементарная ячейка содержит 4 атома (две формульные единицы BeO). Зона Бриллюэна для структуры вюрцита показана на рисунке, где отмечены также точки симметрии обратной решетки.

При построении расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) вектора основных трансляций прямой решетки a_i ($i=1, 2, 3$) подвергаются линейному преобразованию с целочисленной несобственной матрицей l

$$a'_j = \sum_{i=1}^3 l_{ji} a_i \quad (1)$$

определитель которой $|\det l| = L$ равен отношению объемов расширенной и примитивной ячеек.

Преобразованию (1) в прямой решетке соответствует в обратной решетке преобразование

$$b_j = \sum_{i=1}^3 l_i^{-1} B_i \quad (2)$$

где B_i и b_j — векторы основных трансляций исходной и новой обратной решеток, определяющие ЗБ и суженную ЗБ (СЗБ) соответственно. К произвольной точке k из СЗБ приводятся все те точки K из исходной ЗБ, для которых имеет место соотношение

$$\exp(-iKa'_n) = \exp(-ik \cdot a_n) \quad (3)$$

где

$$a'_n = \sum_{j=1}^3 n_j a'_j \quad (4)$$

векторы трансляции решетки Браве, построенной из РЭЯ.

Соотношение (3) выполняется для L точек ЗБ, отличающихся от точки k на векторы трансляции новой обратной решетки

$$K^{(k)} = k + \sum_j q_j b_j \quad (5)$$

где q_j — целые числа.

Обычно в методе КРЭЯ в качестве точки k выбирают центр ЗБ ($k=0$). В этом случае L точек $K^{(0)}$, приводящихся к точке k , определяются соотношением

$$\exp(-iKa'_n) = 1 \quad (3a)$$

являющимся частным случаем (3).

В [5] показано, что при увеличении РЭЯ уточняется аппроксимация электронной плотности кристалла, так как суммирование при расчете соответствующей квазимолекулы осуществляется фактически по L (число примитивных ячеек в расширенной) точкам исходной ЗБ.

Таблица 1
Расширенные элементарные ячейки
для структуры вюрцита

Матрица линейного преобразования (1)	Отношение объемов расширенной и примитивной ячеек (L)	Точки исходной ЗБ, приводящиеся к центру суженной ЗБ *
$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	3	Г, 2K
$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	4	Г, 3M
$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	6	Г, 2K, 2H, A
$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	8	Г, 3M, 3L, A

* Численный коэффициент означает число неэквивалентных точек данного типа в зоне Бриллюэна, т. е. число векторов в соответствующей звезде.

В табл. 1 перечислены различные РЭЯ, построенные для структуры вюрцита и использованные в расчете совершенного кристалла BeO. Для каждой РЭЯ приводится вид матрицы l преобразования (1), а также набор точек ЗБ, приводящихся к ее центру, т. е. удовлетворяющих соотношению (3а).

Самосогласованный расчет кристалла BeO проводился по методу КРЭЯ в приближении ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием [7]). Схема ППДП с успехом применялась ранее в расчетах по методу КРЭЯ как для ковалентных кристаллов алмаза и кремния [8], так и для ионных систем — щелочно-галогидных кристаллов [9]. Матричные элементы оператора Хартри—Фока имеют в схеме КРЭЯ—ППДП вид

$$F_{ab}^{AB} = \delta_{AB} \delta_{ab} \left\{ u_a^A - \beta_A - \sum_{C \neq A}^{\text{кр.ст.}} q_C \gamma_{AC} + P_A \gamma_{AA} \right\} - \frac{1}{2} P_{ab}^{AB} \sum_{\mu} \gamma_{AB}^{0\mu} + \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B) S_{ab}^{AB}. \quad (6)$$

В (6) A — номер атома в КРЭЯ, a — номер функции атома A , μ номерует РЭЯ кристалла; u_a^A , β_A , γ_{AB} , γ_{AA} — параметры приближения ППДП (основной, резонансный и кулоновские двух- и одноцентровый интегралы). Элементы матрицы S есть интегралы перекрывания блоховских сумм, построенных при $k=0$ из атомных функций, q_C — заряд атома C , P_A — суммарная электронная заселенность атома A , P — матрица плотности.

При суммировании по решетке в (6) учитывались четыре сферы ближайших соседей каждого атома.

Все расчеты проводились на симметризованном атомном базисе по программе, разработанной Ловчиковым [10]. В атомный базис были включены $2s$ -, $2p$ -функции атомов бериллия и кислорода, кулоновские интегралы γ_{AB} оценивались по приближенной формуле Оно [11]. Как показывают расчеты [9], эта формула в случае кристаллов (с относительно большими, чем в молекулах межатомными расстояниями) оказывается достаточно точной.

В наших расчетах были использованы две системы атомных параметров, применяемые в молекулярных расчетах в приближении ППДП: параметризация Попла [12] и параметризация Сичела—Уайтхеда [13]. Оказалось, что параметры Попла в случае BeO приводят к значительно худшим результатам, чем параметры Сичела—Уайтхеда. Аналогичный вывод был сделан ранее на основе расчетов [8, 9]. Все обсуждаемые ниже численные результаты соответствуют параметризации [13].

Электронная структура совершенного кристалла

Для иллюстрации сходимости результатов, получаемых для совершенного кристалла при увеличении КРЭЯ, в табл. 2 приведены одно-

Таблица 2
Сходимость результатов при увеличении РЭЯ для совершенного кристалла BeO

	$L=3$	$L=4$	$L=6$	$L=8$	Зоны
Γ_{1c}	10.0	9.4	8.8	9.8	2s-зона Be
Γ_{1v}	-3.0	-2.9	-2.6	-1.9	2p-зона O
Γ_{6v}	-3.5	-3.0	-4.2	-2.3	
Γ_{5v}	-3.7	-3.6	-4.8	-2.8	
Γ_{3v}	-7.9	-7.0	-7.9	-6.1	2s-зона O
Γ_{3v}	-23.0	-22.6	-23.0	-22.7	
Γ_{1v}	-28.0	-28.0	-29.0	-27.6	
ΔE_{v1}	4.9	4.1	5.2	4.2	
ΔE_{v2}	5.0	5.4	6.0	4.9	
ΔE_g	13.0	12.3	11.4	11.7	
Заряды на атомах	1.45	1.80	1.44	1.60	

электронные энергии для валентной (v) зоны и дна зоны проводимости (c) в точке Γ , полученные для четырех РЭЯ. Дно зоны проводимости (состояния Γ_{1c}) образовано в основном 2s-состояниями атома Be (соответствующая молекулярная орбиталь — MO — состоит на 70% из 2s-функций Be и на 30% — из 2s-функций кислорода). Верхняя валентная зона — в основном кислородная (соответствующие MO образованы в основном 2p-функциями кислорода, с небольшой примесью 2p-функций Be). Вершина верхней валентной зоны находится в точке Γ (Γ_{1v}), что согласуется с результатами теоретико-группового анализа [14]. Нижняя валентная зона образована главным образом 2s-состояниями кислорода.

Из табл. 2 видно, что сходимость результатов при увеличении РЭЯ оказывается достаточно хорошей: одноэлектронные энергии в точке Γ , ширины валентных (верхней ΔE_{v1} и нижней ΔE_{v2}) зон, запрещенной зоны (ΔE_g) и заряды на атомах для самой большой из рассмотренных ячеек $\text{Be}_{16}\text{O}_{16}$ ($L=8$) близки к соответствующим величинам для меньших РЭЯ.

Полученная в нашем расчете ширина запрещенной зоны $\Delta E_g=11.7$ эВ оказывается несколько выше экспериментальной оценки $\Delta E_g=10.7$ эВ [15], как и должно быть, если в расчете не учитываются поляризационные поправки. Ширина верхней валентной зоны $\Delta E_{v1}=4.2$ эВ не противоречит экспериментальной оценке [15] $\Delta E_{v1} \leq 9$ эВ. Нижняя валентная зона (2s-зона кислорода) оказывается в нашем расчете довольно широкой: $\Delta E_{v2}=4.9$ эВ, вершина этой зоны находится в точке M . Получаемое в расчете некоторое завышение ширины этой зоны, по-видимому, связано с недостатками схемы ППДП при описании нижних по энергии валентных состояний [9]. К сожалению, экспериментальных оценок для этой величины в литературе обнаружить не удалось.

Самосогласованные заряды на атомах, полученные в нашем расчете совершенного кристалла BeO, равны по абсолютной величине 1.5—1.6 e . При некоторой зависимости получаемых зарядов на атоме от величины РЭЯ (табл. 2) на основе наших результатов можно тем не менее заключить, что влияние ковалентности химической связи в кристалле BeO достаточно велико. Этот результат согласуется с выводами, сделанными в [16] на основе качественных соображений.

В силу заметной доли ковалентной составляющей химической связи в кристалле BeO представляется неоправданным использование чисто ионной модели $Be^{2+}O^{2-}$ в единственном опубликованном до настоящего времени зонном расчете [17] кристалла BeO. В [17] используется схема ЛКАО без самосогласования (чисто ионная модель) и приближение трех сфер взаимодействия. Для потенциала кристалла вводится достаточно грубая аппроксимация суммой хартриевских потенциалов изолированных ионов. Для ионов кислорода используются сферически симметричные функции, полученные в расчете кристалла MgO, что вряд ли оправдано, так как не учтена анизотропия распределения электронной плотности в кристалле BeO. Для ширины верхней валентной зоны в [17] получается сильно завышенное значение около 17 эВ, состояния зоны проводимости и нижняя валентная зона в [17] не рассматривались вообще.

Сравнивая результаты нашего расчета с полученными в [17], можно заключить, что введение процедуры самогласования оказывается для кристалла BeO весьма существенным. В нашем самосогласованном расчете удается получить реалистические характеристики электронной структуры совершенного кристалла даже при использовании сравнительно простой расчетной схемы (приближения ППДП).

Используя в следующем разделе аналогичную расчетную схему с самосогласованием при расчете локальных центров, мы полагаем, что получаемые при этом результаты также достаточно реалистичны.

Электронная структура локальных центров

В рамках модели КРЭЯ мы провели расчет электронной структуры трех ЛЦ в кристалле BeO: примесный атом бора в узле бериллия V_{Be} , вакансия атома бериллия V_{Be} и вакансия атома кислорода V_0 . Рассматривались квазимолекулы, полученные путем растяжения векторов трансляции примитивной ячейки вдвое вдоль всех трех направлений ($L=8$): $VBe_{15}O_{16}$, $Be_{15}O_{16}$, $Be_{16}O_{15}$. Точечная группа симметрии всех трех ЛЦ — C_{3v} . В расчетах использовались те же параметры расчетной схемы ППДП, что и в случае совершенного кристалла.

А. Локальный центр V_{Be} . При внедрении бора вместо атома Be от дна зоны проводимости Γ_{1c} в запрещенную зону отщепляется невырожденный уровень симметрии a , на котором расположен один электрон. Этот уровень отстоит от вершины валентной зоны на 6.2 эВ, т. е. является глубоким локальным уровнем. Соответствующая МО на 70% состоит из $2s$ -функций атома В и на 30% — из $2s$ -функций атома Be. На 2.2 эВ ниже дна верхней валентной зоны появляется второй локальный уровень центра V_{Be} , заполненный двумя электронами. Остальные одноэлектронные уровни, получаемые в расчете квазимолекулы $VBe_{15}O_{16}$, являются слабо изменившимися зонными уровнями совершенного кристалла.

Б. Локальный центр V_{Be} . В случае вакансии атома бериллия в запрещенную зону кристалла BeO отщепляется двукратно вырожденный уровень отстоящий на 3.4 эВ от вершины верхней валентной зоны. Соответствующая МО состоит в основном из $2p$ -функций кислорода, причем наибольший вклад в нее вносят функции ближайших к вакансии атомов кислорода. Таким образом, вакансия атома бериллия также представляет собой глубокий ЛЦ, которому соответствует электронное состояние малого радиуса.

В. Вакансия кислорода V_0 . Для нейтральной вакансии кислорода в запрещенной зоне кристалла получается несколько локальных уровней

(отстоят от вершины валентной зоны на 0,8, 1,0 и 1,6 эВ). Один из уровней отделен по энергии от остальных (5,2 эВ от вершины валентной зоны), не вырожден, а соответствующая МО на 75% состоит из функций бериллия ($2s$) и на 25% из функций кислорода ($2s$). К сожалению, как для центра V_0 , так и для двух других рассмотренных центров отсутствуют экспериментальные данные о расположении локальных уровней в зонной схеме кристалла. Однако на основе экспериментальных исследований [1] ВУФ люминесценции кристалла BeO в рентгеновской области спектра было высказано предположение, что полоса излучения с максимумом 6,7 эВ связана с анионной вакансией, захватившей электрон, т. е. однократно ионизированным центром V_0 . Поскольку в нашем расчете для центра V_0 получается локальный уровень, отстоящий от дна зоны проводимости примерно на 6 эВ (отрыв электрона понизит положение уровня), такой вывод в [1] согласуется с результатами нашего расчета, по крайней мере качественно. Конечно, для количественной оценки необходим учет релаксации кристалла с центром.

З а к л ю ч е н и е

Проведенные в настоящей работе исследования глубоких ЛЦ в кристалле BeO являются, насколько нам известно, первым теоретическим рассмотрением такого рода дефектов. Полученные результаты показывают, что все три рассмотренных центра (примесный атом бора в узле бериллия, вакансии бериллия и кислорода) являются глубокими локальными центрами малого радиуса. Соответствующие локальные уровни расположены достаточно далеко от краев зон кристалла и связаны, по видимому, с рядом дополнительных полос, возникающих в спектре кристалла при образовании дефектов. Дальнейшие экспериментальные исследования, мы надеемся, покажут, сколь надежные результаты получены в настоящей работе.

Авторы благодарят В. В. Михайлина за постановку задачи и полезные обсуждения, В. А. Ловчикова за предоставление программ для расчетов на ЭВМ.

Л и т е р а т у р а

- [1] С. Н. Иванов, Г. Н. Кулипанов. Изв. АН СССР, сер. физ., 41, 1326, 1977.
- [2] Р. А. Эварестов, М. И. Петрашень, Е. М. Ледовская. Физика молекул, 1, 416, 1975.
- [3] Р. А. Эварестов. В кн.: Методы квантовой химии, 114, 1979.
- [4] D. Chadl, M. Cohen. Phys. Rev. B, 8, 5747, 1974.
- [5] R. A. Evarestov, Phys. Stat. Sol. (b), 72, 569, 1975.
- [6] J. Slater. Quantum Theory of Molecules and Solids, v. 2, N. Y. McGraw—Hill Book, 1965.
- [7] J. Pople, A. Beveridge. Approximate Molecular Orbital Theory. N. Y., McGraw—Hill Book, 1970.
- [8] A. Mainwood. J. Phys. C, 11, 2703, 1978.
- [9] R. A. Evarestov, V. A. Lovchikov. Phys. Stat. Sol. (b), 93, № 2, 1979.
- [10] В. А. Ловчиков, Р. А. Эварестов. Вестн. ЛГУ, № 16, 14, 1978.
- [11] К. Ohno. Adv. Quant. Chem., 3, 240, 1967.
- [12] J. Pople, G. Segal. J. Chem. Phys., 43, S136, 1965.
- [13] J. Sichel, M. Whitehead. Theor. Chim. Acta., 7, 32, 1967.
- [14] M. Glasser. J. of Phys. and Chem. of Solids, 10, 229, 1959.
- [15] О. М. Сорокин, В. А. Бланк. Опт. и спектр., 41, 278, 1976.
- [16] J. Yamashita. J. Chem. Phys., 25, 1029, 1956.
- [17] O. Sullivan. J. Chem. Phys., 30, 379, 1959.

Поступило в Редакцию 26 июня 1979 г.