

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ПАРАМЕТРЫ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

Б. Е. Кулябин, В. А. Лобач, А. В. Кружалов

Оксид бериллия отличается от других щелочноземельных оксидов (ЩЗО) тем, что кристаллизуется в структуре вюрцита (пространственная группа C_{6mc} , примитивная ячейка содержит две формульные единицы, параметры ячейки $a=2.6979$, $c=4.380$ Å [1]). Наличие выделенной оси симметрии в BeO может существенно влиять на создание элементарных возбуждений и, в частности, автолокализованных дырок и экситонов, которые в кубических ЩЗО не обнаружены [2].

В настоящем сообщении представлены результаты самосогласованных зонных расчетов полной и парциальных плотностей состояний, а также

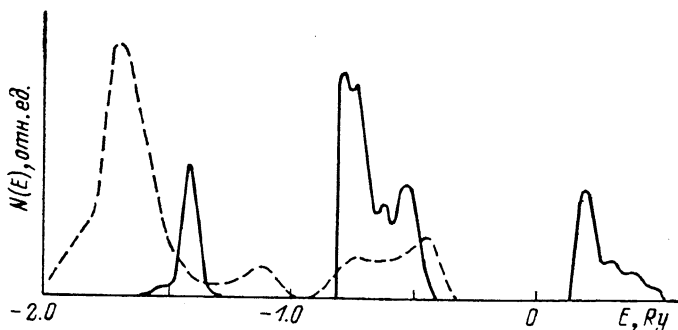


Рис. 1. Рассчитанная полная плотность состояний (сплошная кривая) и рентгеновский фотоэмиссионный спектр BeO .

Стрелка указывает положение сателлита.

распределения электронной плотности в основном состоянии BeO , которые в сопоставлении с другими расчетами [2-5] и недавними рентгеновскими эмиссионными измерениями¹ уточняют параметры зонной структуры BeO в основном состоянии.

Вычисления проводились для 45 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна линеаризованным методом «muffin-tin» орбиталей в приближении атомной сферы (ЛМТО—ПАС [6]) при равных радиусах анионов и катионов. В самосогласование явно включались $2s$ -, $2p$ -орбитали бериллия и кислорода, а $1s$ -орбитали учитывались в приближении «замороженного остова».

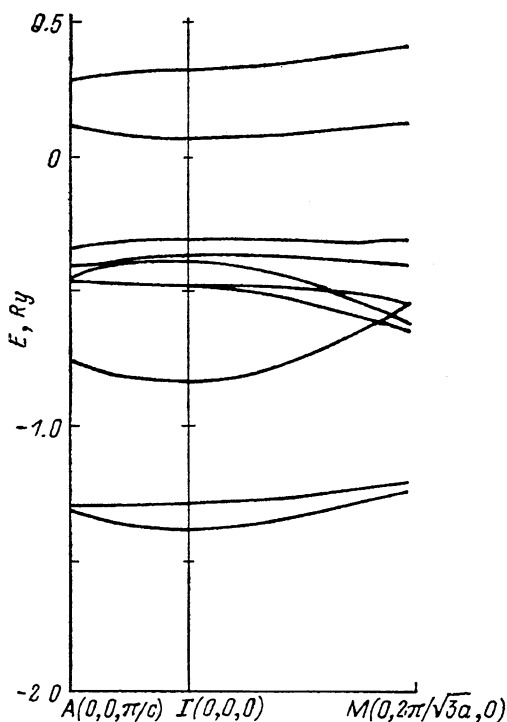
Расчетная величина зазора между заполненной в основном состоянии валентной $O2p$ -зоной (ВЗ) и нижней вакантной зоной (интерпретируемой в первом приближении как зона проводимости — ЗП) составляет $E_g = 7.07$ эВ (рис. 1). Учет d -орбиталей металла уменьшает эту величину до 5.5 эВ (рис. 2). Эффект существенного занижения экспериментального зазора ($E_g = 10.63$ эВ [7]) обусловлен использованием нами приближения локальной плотности, которое, как известно, недооценивает ширину зазора в диэлектриках и полупроводниках [8]. Кроме того, такая недооценка может быть, в частности, вызвана использованием равных радиусов для сфер бериллия и кислорода. Выбор радиуса аниона значительно большим катионного существенно улучшает описание щели [6, 9].

Расчетное значение ширины ВЗ $\Delta E_g = 6.00$ эВ удовлетворительно согласуется с ее экспериментальным значением 6.8 эВ (рис. 1). Дно ВЗ фор-

¹ Измерения выполнены Ю. Ф. Журавлевым и М. И. Кузнецовым в лаборатории ФМИТТ Института химии УрО АН СССР.

мируется гибрированными Ве (s, p)- и О (p)-орбиталями. Вклад состояний Ве не превышает 30 % и монотонно спадает до нуля к потолку ВЗ. Такой парциальный состав дна ВЗ может быть причиной возникновения локальных уровней непосредственно под дном ВЗ при замещении Ве примесными катионами, что было обнаружено ранее в расчетах оксида бериллия с примесями [2, 3].

Парциальный состав дна ЗП детально анализировался различными теоретическими методами. В частности, метод кристаллического кластера



дает доминирующий вклад s -состояний катиона при заметном примешивании s -состояний анионов [2], качественно сходную картину дают расчеты методом КРЭЯ [3] и псевдопотенциала [5], а псевдопотенциальные расчеты [4] обнаруживают малую примесь анионных состояний. В данной работе установлено, что при доминирующем вкладе s -состояний Ве вклад анионных s -состояний в дно ЗП достигает 15 %.

Интегрирование функции электронной плотности по объемам катионной и анионной сфер дает их «эффективные заряды» $+0.7$ и -0.7 соответственно, тогда как в кубическом MgO при равных радиусах было полу-

Рис. 2. Дисперсионные кривые $E(k)$ в направлениях высокой симметрии зоны Бриллюэна в ВеО.

чено $+1.0$ и -1.0 [6]. Такое поведение электронной плотности в ВеО свидетельствует о большей степени ковалентности химической связи в нем по сравнению с другими ШЗО, что подтверждается наличием гибрированных состояний аниона и катиона в ВЗ.

Совместное рассмотрение результатов расчетов полной плотности состояний (рис. 1) и зависимости $E(k)$ (рис. 2) показывает, что ВЗ в ВеО распадается на две подзоны — узкую верхнюю и более широкую нижнюю, для которой имеет место гибридизация с p -состояниями Ве. Вклад катионов в нижнюю подзону составляет 30 %. Из рис. 2 следует, что эта подзона обладает значительной дисперсией. В верхней подзоне, как отмечалось ранее, примешивание катионных состояний резко уменьшается и спадает до нуля. В противоположность нижней подзоне здесь имеет место слабая зависимость от волнового вектора k . В целом такая структура валентной зоны достаточно типична для сложных оксидов, в которых слабая дисперсия в верхней валентной зоне связывается с возможностью автолокализации экситонов (за счет большой эффективной массы дырок в верхней валентной зоне) [10]. С другой стороны, в литературе отсутствуют данные относительно автолокализации дырок и экситонов в кубических ШЗО. Возможно, это связано с тем, что в отличие, например, от ВеО в таких кристаллах дисперсия верхней валентной зоны относительно велика [6] и, следовательно, дырка (в валентной зоне) является «легкой».

Таким образом, самосогласованные расчеты методом ЛМТО—ПАС показывают, что валентная зона оксида бериллия состоит из нижней гибрированной подзоны и верхней малодисперсионной анионной подзоны

2p-типа. Последнее может быть одним из обстоятельств, облегчающих автолокализацию экситонов в BeO, возможные механизмы которой обсуждались ранее в [2].

Список литературы

- [1] Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаптыгин И. С. // Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М., 1983. 240 с.
- [2] Лобач В. А., Рубин И. Р., Крузалов А. В., Шульгин Б. В., Иванов В. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2610—2615.
- [3] Васильев А. Н., Топорнин К. Б., Эварестов Р. А. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. № 2. С. 277—282.
- [4] Кулябин Б. Е., Лобач В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 315—317.
- [5] Китык И. В., Колобанов В. Н., Михайтин В. В. // Вестник МГУ. Сер. 3. 1987. Т. 28. № 4. С. 67—72.
- [6] Лобач В. А., Кулябин Б. Е., Медведева Н. И., Жуков В. П., Левашов М. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2238—2240.
- [7] Roessler D. M., Walker W. C., Loh E. // J. Phys. Chem. Sol. 1969. V. 30. N 1. P. 157—167.
- [8] Perdew J. P., Levy M. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 20. P. 1884—1887.
- [9] Лобач В. А., Шульгин Б. В., Крузалов А. В. и др. // Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах оксидов. Рига, 1981. С. 23—46.
- [10] Кузнецов А. И., Куусман И. Л. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 10. С. 2026—2031.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
26 апреля 1990 г.
В окончательной редакции
4 июля 1990 г.

© Физика твердого тела, том 32, № 12, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 12, 1990

АКУСТОКОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

О. А. Коротченко, И. В. Островский

Сообщается о первом наблюдении взаимодействия в твердом теле между светом и оптическими фононами в присутствии акустической волны. Одним из новых направлений в физике твердого тела, формирующихся в последние годы, является акустомодуляционная спектроскопия твердых тел. Так, ведутся работы по исследованию влияния ультразвука (УЗ) на спектры фотолюминесценции [1], оптические спектры пропускания и отражения [1, 2]; обнаружены и исследуются эффекты акустофотопроводимости [3, 4] и ультразвуковых химических реакций [5-7]. Данная работа преследует цель обнаружения акустокомбинационного рассеяния света, ранее не исследовавшегося, и установления основных закономерностей воздействия УЗ на явление комбинационного рассеяния света. В качестве объекта исследования выбраны монокристаллы CaF_2 и ZnSe , представляющие научный и практический интерес. Физической основой искомого взаимодействия могут быть вынужденное колебательное движение дислокаций в поле УЗ, а также возможная генерация собственных дефектов структуры акустической волной (при некоторой сверхпороговой интенсивности УЗ). Поскольку речь идет о локальном нарушении периодичности решетки твердого тела, то могут наблюдаться эффекты изменения в фоновой подсистеме, а именно изменение частот фононов и изменение спектральной плотности фононов на некоторых частотах.

Исследования проводились на неориентированных монокристаллах CaF_2 и ZnSe при комнатной температуре. Ультразвуковая волна с частотой 2 МГц и интенсивностью от 0 до 10 Вт/см² вводилась в кристаллы с помощью