

УДК 539.2.01

© 1991

СТРОЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН КРИСТАЛЛА La_2O_3 ПРИ НАЛИЧИИ F^{+-} , F -ЦЕНТРОВ

П. В. Лушников, А. Б. Соболев

Приведены кластерные расчеты электронной структуры идеальных кристаллов La_2O_3 и F^{+-} , F -центров в них. Расчеты проводились методом рассеянных волн (ССП—РВ) в приближениях кристаллического и внедренного кластера. Использована полуэмпирическая схема коррекции погрешности функционала локальной плотности в оценке E_g для идеального кристалла в рамках принятой схемы внедрения кластера в кристалл. Обсуждаются проблемы сходимости результатов в зависимости от размера кластеров и размерности используемого базиса. Полученные данные о структуре заполненных зон кристалла La_2O_3 хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитаны возможные энергии поглощения F^{+-} и F -центров в приближении ФЛП. Сделан вывод о возможной гибридизации возбужденных состояний F^{+-} , F -центров с $4f$ -состояниями La, формирующими дно зоны проводимости в идеальном кристалле La_2O_3 .

Среди оксидов редкоземельных элементов кристалл La_2O_3 к настоящему времени является одним из наименее изученных [1-3]. Трудности, связанные с экспериментальным исследованием этого объекта, обуславливают применение теоретических расчетных методов анализа электронной структуры этого объекта, тем более что оксид лантана является базовым для класса сверхпроводников La_{214} . Особенности электронного строения и оптических свойств (поглощение, люминесценция) кристалла во многом определяются структурой дефектов в кристалле, в особенности точечных дефектов. К числу простейших дефектов, электронная структура которых может быть изучена в рамках квантовохимических моделей, относятся электронные точечные дефекты типа F^{+-} , F -центров (кислородная вакансия, захватывающая один или два электрона). Возможная корреляция между их электронными и оптическими характеристиками в La_2O_3 и свойствами кислородной вакансии в ВТСП делает задачу исследования таких дефектов актуальной. Традиционно электронная структура подобных дефектов в ионных кристаллах описывается в рамках модели атома водорода (F^+ -центр) или атома гелия (F -центр), помещенных в среду с некоторой диэлектрической проницаемостью, и хорошо передается в большинстве локальных [4], в частности кластерных [5], расчетов. В настоящей работе предпринята попытка детального исследования в рамках кластерного подхода электронного строения как совершенного кристалла La_2O_3 , так и кристалла с дефектом (F^{+-} и F -центры).

1. Метод и параметры расчета

Расчеты электронной структуры совершенного кристалла выполнены кластерным самосогласованным методом ССП—РВ [6] в рамках модели кристаллического кластера [7]. Метод основан на «muffin—tin» (MT) приближении к электронной плотности и кулоновскому потенциалу и используетменно-корреляционный потенциал в форме, предложенной в работах [8, 9]. Описание F^+ , F -центров проводилось в приближении

внутреннего кластера [10], основанном на учете кулоновских вкладов кристаллического остатка при построении потенциала кластера. Коррекция погрешности формализма функционала локальной электронной плотности (ФЛЭП) в оценке ширины запрещенной зоны проводилась по схеме, предложенной в [11].

Для расчета совершенного кристалла La_2O_3 были выбраны кластеры $[\text{LaO}_4]^{5-}$, $[\text{LaO}_7]^{11-}$, $[\text{OLa}_6\text{O}_6]^{4+}$ симметрии C_{3v} . Дефект моделировался удалением центрального кислородного атома в кластере $[\text{OLa}_6\text{O}_6]^{4+}$ с необходимым изменением числа электронов, т. е. кластер $[V+e\text{La}_6\text{O}_6]^{5+}$ для F^+ -центра и $[V+2e\text{La}_6\text{O}_6]^{4+}$ для F^- -центра (символ V обозначает кислородную вакансию). МТ-сферы атомов кластера выбирались касающимися с радиусами, близкими к ионным. Парциально-волновое разложение ограничивалось до $l=4$ на внешней области кластера и $l=1$ на атомах кислорода, а для атомов La расчеты проводились как для $l=2$, так и с включением в базис сферических гармоник до $l=3$ (f -состояний). Классификация кластерных одноэлектронных состояний соответствует неприводимым представлениям точечной группы C_{3v} , реализующейся относительно центра кластера, соответствующего реальному фрагменту совершенного кристалла.

2. Результаты и обсуждение

Идеальный кристалл. Корректный расчет идеального кристалла является необходимым шагом при моделировании дефекта. При этом путем сравнения с экспериментальными данными возникает возможность выделить влияние внутренних параметров модели на результаты расчета. К числу важнейших факторов в случае кристалла La_2O_3 , обладающего низкой пространственной симметрией, можно отнести сходимость результатов расчетов при увеличении размеров выбранного кластера и расширении базиса, т. е. включении в парциально-волновое разложение сферических гармоник с $l=3$ (f -состояний). Модельные парциальные плотности состояний (ППС) в пересчете на элементарную ячейку, построенные по стандартным методикам [12], приведены на рис. 1; соответствующий одноэлектронный спектр и парциальные вклады ионов кластера приведены в табл. 1. Согласно полученным результатам, верхняя валентная зона в оксиде лантана сформирована $O2p$ -состояниями и имеет два характерных максимума, вызванных расщеплением состояний на связывающие и антисвязывающие, аналогично оксидам щелочноземельных металлов [13]. Ниже потолка валентной зоны на 12—16 эВ лежит полоса гибридизированных $\text{La}5p$ — $O2s$ -состояний, а на 25 эВ — $\text{La}5s$ полоса. Состояния $\text{La}5p$ имеют значительно более интенсивный пик, чем $O2s$, и лежат выше последних по энергии на 2.9—3.2 эВ (табл. 2). Вклад d - и f -состояний La в область верхней валентной зоны $O2p$ сравнительно мал ($\sim 10\%$). Полученные результаты относительно структуры энергетических зон качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными [3], а количественное сравнение приведено в табл. 2.

Как видно из рис. 1, изменение размера кластера не влияет на качественную структуру энергетических зон, а приводит к незначительному перераспределению интенсивности пиков в валентных полосах, связанному с изменением числа атомов данного сорта. При этом увеличение числа атомов в кластере приводит к уширению соответствующих полос (появлению дополнительных состояний, порождаемых соответствующими атомами). В кластерах $[\text{LaO}_4]^{5-}$, $[\text{LaO}_7]^{11-}$ увеличение числа кислородных атомов приводит к сгущению спектра состояний в окрестности $O2s$ - и $O2p$ -зон, а при переходе от этих кластеров к кластеру $[\text{OLa}_6\text{O}_6]^{4+}$ увеличивается число вакантных состояний, т. е. ширина зоны проводимости, обусловленной состояниями La. Подчеркнем отличие ППС атомов, обладающих неэквивалентным пространственным положением в элементарной ячейке кристалла, присущее всем расчетам. Если ППС атома $O1$ имеет характерную двухгорбую структуру в области $O2p$ -зоны, то для

атомов типа O2 ППС выглядит более сложной. В силу «зонного» характера построения потенциала этот факт, по-видимому, не связан с краевыми эффектами кластерной модели и отражает более низкую локальную симметрию позиции атома O2 по сравнению с O1.

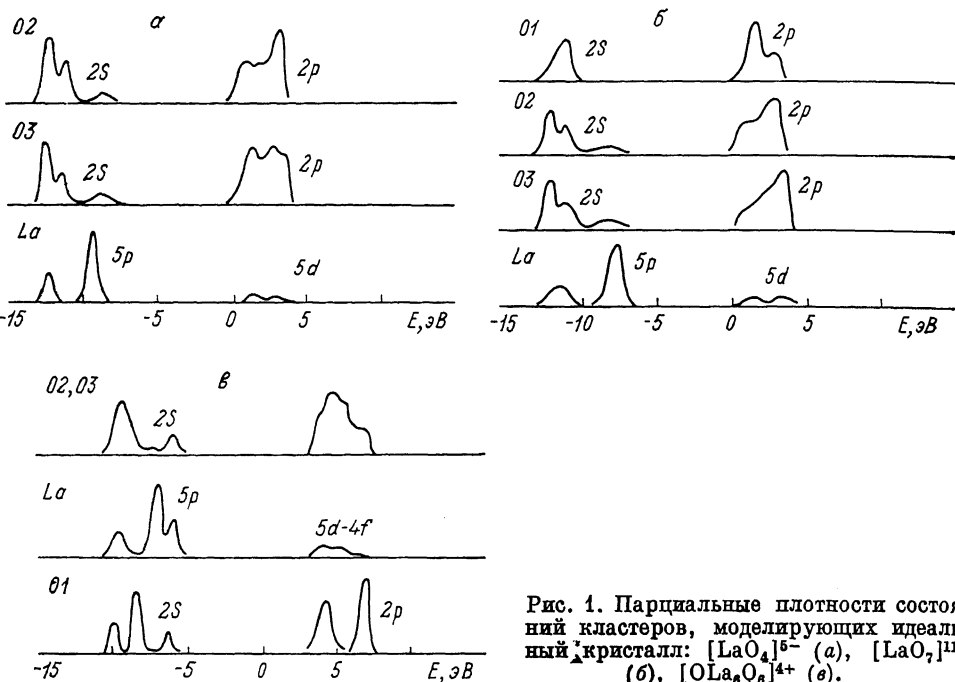


Рис. 1. Парциальные плотности состояний кластеров, моделирующих идеальный кристалл: $[\text{LaO}_4]^{5-}$ (а), $[\text{LaO}_7]^{11-}$ (б), $[\text{OLa}_6\text{O}_8]^{4+}$ (в).

Увеличение размера кластера приводит к немонотонному изменению ширины запрещенной зоны E_g , значительно отличающейся от экспериментального значения. Неадекватное воспроизведение основного из оптических характеристик диэлектрических кристаллов параметра связано

Таблица 1

Энергии одноэлектронных состояний кластера $[\text{LaO}_7]^{11-}$ и их парциальный состав

Номер орбитали	Симметрия	Энергия, эВ	Парциальный состав			
			O2s	La5p	O2p	La5d, 4f
1	a_1	-11.71	0.71	0.15	—	—
2	e	-11.68	0.75	0.17	—	—
3	a_1	-11.08	0.93	0.01	—	—
4	e	-10.98	0.96	0.01	—	—
5	a_1	-10.76	0.95	0.01	—	—
6	a_1	-8.55	0.14	0.72	—	—
7	e	-8.49	0.20	0.75	—	—
8	e	1.37	—	—	0.72	0.03
9	a_1	1.86	—	—	0.64	0.03
10	e	1.95	—	—	0.75	0.05
11	e	2.36	—	—	0.77	0.01
12	a_1	2.37	—	0.01	0.72	0.01
13	a_2	2.44	—	—	0.82	—
14	a_1	2.58	—	0.01	0.75	0.01
15	e	2.69	—	—	0.73	0.01
16	a_2	2.76	—	—	0.80	—
17	e	3.07	—	—	0.88	0.04
18	e	3.39	—	—	0.85	0.01
19	a_1	3.65	—	—	0.88	0.02
20	e	3.74	—	—	0.90	0.03
21	a_1	3.82	—	—	0.91	0.02

с рядом взаимно влияющих факторов: 1) с погрешностью формализма ФЛЭП, занижающего ширину оптической щели в диэлектриках на 30—40 % [14]; 2) с краевыми эффектами кластерной модели, включающими различную позиционную симметрию атомов центра и периферии кластера, эквивалентных с точки зрения их положения в кристалле; 3) с изменением при увеличении кластера параметров внешнего локализирующего потенциала (радиус внешней сферы R_0 определяет «ширину» потенциальной ямы), вносящего при малых R_0 значительные возмущения в кластерный одноэлектронный спектр [12]. Этот факт особенно важен при описании дефекта, вследствие чего нами использовалась полуэмпирическая схема коррекции величины E_g к экспериментальному значению [11] с учетом того, что дно зоны проводимости в La_2O_3 образовано сильно локализованными $4f$ ($5d$)-состояниями La.

Таблица 2

Основные параметры структуры энергетических зон идеального кристалла La_2O_3

Параметр электронной структуры, эВ	Кластерный расчет			Эксперимент [1,2]
	[LaO ₄]	[LaO ₇]	[OLa ₆ O ₆]	
Ширина валентной O2p-зоны	2.03	2.42	2.60	—
Ширина запрещенной зоны	2.54	4.21	1.5	5.6—6.0
O2s—O2p	14.5	13.7	15.9	16.7
O2s—La5p	3.2	2.9	3.23	~4

Было изучено влияние на спектр кластера учета в парциальном разложении сферических гармоник вплоть до $l=3$, центрированных в позиции La. Расчеты показывают, что увеличение размерности базиса практически не влияет на квазиостовные La5p—O2s-состояния, тогда как в области верхней валентной зоны, имеющей в основном O2p характер, появляется дополнительный слабый вклад La4f-состояний. При этом наблюдаются некоторое перераспределение O2p парциальных плотностей и сужение зоны как целого на 0.1—0.15 эВ. Полученный результат позволяет говорить об участии 4f-состояний La в химической связи кристалла La_2O_3 , несмотря на то что атом La в свободном состоянии не содержит f-электронов.

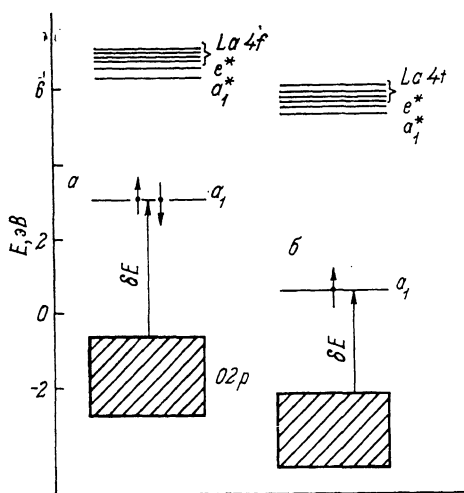
Качественное изменение отмечено в структуре вакантных состояний кластера. Включение в базис f-гармоник приводит к тому, что вакантные состояния кластера в этом случае формируются в основном (~90 %) 4f-состояниями La. Данный результат обусловлен характером внутриатомной электронной корреляции в атоме La и имеет прямую аналогию с первоначальным заполнением 4f-оболочки по сравнению с 5d в ряду лантаноидов.

Поскольку кластерные расчеты более точно передают информацию о парциальном составе орбиталей, нежели количественные параметры зон кристалла, полученные результаты позволяют полагать, что дно зоны проводимости кристалла La_2O_3 образовано сильно локализованными 4f-состояниями La.

F - центр. В качестве исходного фрагмента совершенного кристалла, относительно которого в дальнейшем моделировался дефект, был взят кластер $[\text{OLa}_6\text{O}_6]^{4+}$. Полученные при этом параметры структуры валентной зоны достаточно хорошо согласуются с результатами расчетов других кластеров и экспериментальными данными (табл. 2). Как известно, состояния F-центра практически не взаимодействуют с глубокими La5p—O2s-состояниями, поэтому при расчете дефекта использовалось приближение «замороженного остова», т. е. в самосогласование включались только состояния O2p-зоны. Учитывая, что основной вклад в дно зоны проводи-

мости помимо состояний межсферной области кластера дают f -состояния La, коррекция величины E_g , проводившаяся по описанной в [11] схеме, предполагала кулоновские добавки также в МТ-сферы атомов La.

Результаты расчета кластеров $[V+eLa_6O_6]^{5+}$, $[V+2eLa_6O_6]^{4+}$ приведены в виде одноэлектронных диаграмм на рис. 2. В запрещенной зоне кристалла появляются состояния a_1 s -типа относительно центра вакансии,



моделирующие основное состояние F^+ -, F -центра и локализованное преимущество в позиции вакансии (65 % для F^+ -центра и 55 % для F -центра). Выше по энергии расположены a_1^* , e^* , имеющие преимущественно p -характер (5–10 %) относительно позиции вакансии и значительный вклад f -состояний La (50 % — a_1^* и 85 % — e^*), формирующих зону проводимости. Эти состояния порождены орбитально расщепленными p -состоя-

Рис. 2. Одноэлектронные диаграммы F (а), F^+ -центров (б).

ниями вакансии кристаллическим полем C_{3v} симметрии, гибридованными с f -состояниями катиона. Разность между основным и возбужденными одноэлектронными состояниями a_1^* и e^* в приближении ФЛЭП может интерпретироваться как энергия поглощения центра. При этом предполагаемый спектр оптического поглощения, согласно данному расчету, должен быть поляризован и иметь характерное σ -, π -расщепление (табл. 3).

Таблица 3

Параметры электронной структуры F^+ -, F -центров

Параметр дефекта	F^+ -центр	F -центр
Положение основного состояния a_1 относительно потолка валентной зоны, эВ	2.58	3.72
Энергия перехода $a_1 \rightarrow a_1^*$, эВ	4.89	3.23
Энергия перехода $a_1 \rightarrow e^*$, эВ	5.09	3.55
Заряд в сфере вакансии, ед. эл заряда	0.82	1.11

Основные энергетические характеристики F^+ - и F -центров приведены в табл. 3. В качестве главной особенности центров можно отметить гибридизацию возбужденного состояния с состояниями зоны проводимости, что не наблюдается в случае простых ЦЗО [15]. Отметим, что в силу особенностей используемой модели, корректирующей параметры кластерного одноэлектронного потенциала по экспериментальному значению величины E_g , состояния в окрестности щели должны передаваться успешно.

Таким образом, в кристалле La_2O_3 можно ожидать ряд особенностей, связанных с оптическим поглощением F -подобных центров, таких как, например, малая сила осциллятора оптических переходов по сравнению с простыми оксидами. В целом, однако, строение F -подобных центров в La_2O_3 сходно со структурой таковых в ЦЗО [15].

Список литературы

- [1] Ryzhkov M. V., Gubanov V. A., Teterin Ju. A., Baev A. S. // *Z. Phys. B.* 1985. V. 59. N 1. P. 1—7.
- [2] Orchard A. F., Thornton G. // *J. Electr. Spectrosc.* 1977. V. 10. N 1. P. 11—18.
- [3] Андреева А. Ф., Гильман И. Я. // *ЖПС.* 1978. Т. 28. № 5. С. 895—500.
- [4] Klein B. M. et al. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 5. N 11. P. 5802—5815.
- [5] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 10. С. 3129—3133.
- [6] Lobatch V. A., Sobolev A. B., Rubin I. R. // *Phys. Stat. Sol. B.* 1990. V. 159. N 2. P. 111—119.
- [7] Johnson K. H. // *Adv. Quant. Chem.* 1973. V. 7. P. 143—185.
- [8] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. N 8. P. 1200—1210.
- [9] Painter G. S. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 24. N 8. P. 4264—4270.
- [10] Chermette M., Pedrini C. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. N 4. P. 1869—1875.
- [11] Соболев А. Б., Лушников П. В., Бикметов И. Ф. и др. // *ФТТ.* 1991. Т. 33. № 2.
- [12] Соболев А. Б., Безель А. В. // *Журн. структ. хим.* 1990. Т. 31. № 2. С. 6—11.
- [13] Лобач В. А., Соболев А. Б., Шульгин Б. В. // *Журн. структ. хим.* 1986. Т. 27. № 6. С. 154—166.
- [14] Desclaux J. P. // *Comput. Phys. Commun.* 1969. V. 1. P. 216.
- [15] Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
3 октября 1990 г.