

УДК 535.375.5 548.0

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ИОННО-КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА

С. Ю. Давыдов, Е. И. Леонов

Методом связывающих орбиталей Харрисона получены общие выражения для гармонических и ангармонических силовых констант центрального взаимодействия полупроводников, ионных кристаллов и кристаллов инертных газов. Рассчитаны объемный модуль сжатия и его зависимость от давления для δ -фазы Bi_2O_3 и кристаллов со структурой силленита $\text{Vi}_{12}\text{MO}_{20}$, где $M = \text{Si, Ge, Ti, Ga, Fe, Zn}$. Выполнены оценки коэффициента теплового расширения. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Микроскопический подход к расчету кристаллофизических свойств силленитов $\text{Vi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M — атом металла) предложен в [1]. В рамках упрощенной структурной модели были оценены вклады двух компонентов кристаллической структуры — кислородных тетраэдров, центрированных атомами M , и висмут-кислородных комплексов (ВКК), — в диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические характеристики. При этом для описания связи M — O использовался метод связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [2-4]. Оказалось, что вклад тетраэдров в упругие и диэлектрические характеристики мал и их величина определяется в основном ВКК.

В [5] МСО был применен к расчету упругих и диэлектрических характеристик кубической δ -фазы соединения Bi_2O_3 , которое было выбрано в качестве модели ВКК. Для диэлектрической проницаемости удалось добиться хорошего согласия с экспериментом, тогда как рассчитанный модуль упругости оказался на два порядка ниже наблюдаемого.

В работе Харрисона [6] показано, что ортогональное отталкивание, связанное с перекрытием волновых функций ближайших соседей, спадает в ионных кристаллах при увеличении расстояния d между атомами как d^{-8} , в то же время в полупроводниках оно пропорционально d^{-4} . В настоящей работе проведены расчеты, учитывающие это обстоятельство. Поскольку МСО позволяет описать также и ангармонические свойства полупроводников [7, 8], то была рассчитана зависимость модуля сжатия силленитов от давления и выполнена оценка коэффициента теплового расширения. Кроме того, получены общие выражения для расчета упругих свойств кристаллов с ионно-ковалентным типом химической связи.

1. Энергия двухцентровой связи и константа центрального взаимодействия

В соответствии с МСО [2] энергия двухцентровой связи E может быть представлена в виде

$$E = -2\sqrt{V_2^2 + V_3^2} + V_0 + E', \quad (1)$$

где V_2 и V_3 — ковалентная и полярная (ионная) энергии связи, V_0 — энергия отталкивания, E' — часть энергии, не зависящая от длины связи d . Здесь и в дальнейшем используются определения энергетических параметров, приведенные в [8]. Энергии V_2 и V_0 зависят от длины связи d :

$V_2 \sim d^{-2}$, $V_0 \sim d^{-2n}$, где $n=2$ для полупроводников, $n=4$ для ионных кристаллов, $n=6$ для кристаллов инертных газов.

Из условия равновесия ($(\partial E/\partial d)_0=0$, d_0 — равновесное значение длины химической связи) следует, что

$$V_0(d_0) = -\frac{2}{n} \alpha_c(d_0) V_2(d_0), \quad (2)$$

где $\alpha_c = -V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ — ковалентность связи. При этом V_0 является по сути подгоночным параметром.

Центральная силовая постоянная $k_0 \equiv (\partial^2 E/\partial d^2)_0$ определяется выражением

$$k_0 = -\frac{8\alpha_c V_2}{d_0^3} (n-2 + \alpha_c^2). \quad (3)$$

Константа k_0 однозначно определяет объемный модуль сжатия B^1

$$B = k_0 d_0^2 / 9\Omega, \quad (4)$$

где Ω — объем, приходящийся на пару атомов (Ω^{-1} — плотность связей).

Для расчета свойств, связанных с кубическим ангармонизмом (зависимость упругих постоянных от давления, тепловое расширение), необходимо знать $(\partial k_0/\partial d)_0$

$$(\partial k_0/\partial d)_0 = \frac{24\alpha_c V_2}{d_0^3} [(n+1)(2n+1)/3 - 2 - \alpha_p^2 - 2\alpha_p^4], \quad (5)$$

где α_p — полярность связи ($\alpha_c^2 + \alpha_p^2 = 1$). Если пренебречь нецентральной взаимодействием, то можно показать [7], что постоянная Грюнайна $\bar{\gamma} = -\frac{d_0}{6k_0} \left(\frac{\partial k_0}{\partial d}\right)_0$. Тогда

$$\bar{\gamma} = \frac{(n+1)(2n+1)/3 - 2 - \alpha_p^2 - 2\alpha_p^4}{2(n-2 + \alpha_c^2)}. \quad (6)$$

Отметим, что выражения (15) и (16) для $\bar{\gamma}$ в [6] не верны, так как усредненный квадрат частоты $\bar{\omega}^2$ пропорционален не B , а $k_0 \sim Bd$. Можно также показать [8], что

$$\partial B/\partial P = 2\bar{\gamma}, \quad (7)$$

где P — давление. Подчеркнем, что это равенство справедливо только в том случае, когда при расчете $\bar{\gamma}$ нецентральное взаимодействие не учитывается.

Для расчета характеристик, связанных с ангармонизмом четвертого порядка (например, температурной зависимости модулей упругости), необходимо знать параметр $(\partial^2 k_0/\partial d^2)_0$ [8]

$$\left(\frac{\partial^2 k_0}{\partial d^2}\right)_0 = -\frac{8\alpha_c V_2}{d_0^4} [(n+1)(2n+1)(2n+3) - 15(2 + \alpha_p^2 + 4\alpha_p^4)]. \quad (8)$$

Аналогичным путем легко найти при необходимости значения более высоких производных.

2. Упругие свойства δ -фазы Bi_2O_3

Упрощенная структурная модель Bi_2O_3 приведена в [5]. Там же определены энергетические параметры: $V_2 = -3.04$ эВ, $V_3 = 4.47$ эВ, $\alpha_c = 0.56$. Тогда из формул (3) и (4) при $n=4$ следует, что $B = 4.52 \cdot 10^{10}$ Н/м², $k_0 = 9.05 \cdot 10^3$ Н/м, что по порядку величины хорошо согласуется с модулями сжатия силленитов. Из (6) находим $\bar{\gamma} = 2.46$, что также находится в хорошем согласии с экспериментом (см. ниже). Все расчеты выполнены с использованием таблиц атомных термов Фишер [3].

¹ В [8] в формуле (4) допущена опечатка — пропущен множитель $1/9$.

Значения $\partial B/\partial P$ могут быть определены, если известны экспериментальные значения упругих модулей второго и третьего порядков [9]

$$\partial B/\partial P = -(C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123})/3(C_{11} + 2C_{12}). \quad (9)$$

Тогда, воспользовавшись данными, приведенными в [9, 10], найдем следующие значения $\tilde{\gamma}$: 2.56 для NaCl, 2.67 для KCl и 2.64 для Na. Таким образом, полученное нами значение $\tilde{\gamma}$ для Bi_2O_3 вполне разумно. Отметим, что для полупроводников, как правило, теория дает $\tilde{\gamma} = 1.5 \div 2$, тогда как экспериментальные значения несколько превышают 2.

3. Упругие свойства силленитов

Для описания ВКК воспользуемся параметрами, приведенными в разделе 2.

Определим параметры связи $M-O$, где $M = \text{Si, Ge, Ti, Ga, Fe, Zn}$. Будем считать, что атом металла образует четыре sp^3 -орбитали (для Ti и Fe — sd^3 -орбитали). Рассмотрим два типа связи M с кислородом: $sp^3(M) - sp^3(O)$, в дальнейшем обозначаемая $h-h$, и $sp^3(M) - p(O)$ ($h-p$). Значения длин связей d , V_2 и α_c для кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (мы здесь не учитываем наличие в феррате, галате и цинкате висмута двух типов тетраэдрических катионов: Fe^{3+} , Bi^{5+} в $\text{Bi}_{12}(\text{Fe}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_{20}$, Ga^{3+} , Bi^{5+} в $\text{Bi}_{12}(\text{Ga}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_{20}$, Zn^{2+} , Bi^{5+} в $\text{Bi}_{12}(\text{Zn}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_{20}$ приведены в таблице. Константы k_0 и $\left(\frac{\partial k_0}{\partial d}\right)_0$ рассчитаны по формулам (3) и (5) с $n = 2$.

Упругие характеристики силленитов

	BSO	BGO	BTO	BGaO	BFO	BZO
Длина связи в тетраэдре d , Å	1.65	1.76	1.85	1.86	1.89	1.89
Ковалентная энергия связи $M-O$, эВ	$h-h$	9.01	7.92	7.17	7.09	6.87
	$h-p$	7.37	6.48	5.86	5.80	5.62
Ковалентность связи $M-O$, α_c	$h-h$	0.84	0.80	0.79	0.71	0.89
	$h-p$	0.93	0.91	0.86	0.77	0.98
Силовая константа $M-O$ k_0 , 10^4 Н/м	$h-h$	2.51	1.68	1.32	0.94	1.74
	$h-p$	2.79	2.02	1.39	0.98	1.90
Силовая константа силленита k_0 , 10^4 Н/м	$h-h$	1.01	0.96	0.93	0.91	0.96
	$h-p$	1.02	0.98	0.94	0.91	0.97
Постоянная Грюнайзена, $\tilde{\gamma}$	$h-h$	2.36	2.39	2.42	2.42	2.38
	$h-p$	2.34	2.35	2.39	2.42	2.35
Постоянная решетки a , Å	10.10	10.14	10.19	10.18	10.18	10.19
Модуль сжатия \tilde{B} , 10^{10} Н/м ²	$h-h$	6.76	6.73	6.64	6.65	6.66
	$h-p$	6.76	6.73	6.64	6.65	6.67

В элементарной ячейке силленита имеется 128 связей, из которых 8 относятся к типу $M-O$. Будем считать, что силовую постоянную кристалла \tilde{k}_0 можно представить в виде суммы $1/16 k_0$ тетраэдров и $15/16 k_0$ ВКК. Аналогичным образом определим модуль сжатия $\tilde{B} = 1/16B$ (тетраэдр) + $15/16B$ (ВКК) и $\tilde{\gamma} = -1/6\tilde{k}_0 \left[\frac{d_0}{16} \left(\frac{\partial k}{\partial d} \right)_0 \right.$ (тетраэдр) + $15/16d_0 \left(\frac{\partial k_0}{\partial d} \right)_0$ (ВКК). Обоснование этого приближения дано в [1].

Вычисленные значения k_0 , $\tilde{\gamma}$ и \tilde{B} приведены в таблице, откуда следует, что они практически не зависят от типа взаимодействия в тетраэдре ($h-h$ или $h-p$), что понятно, если учесть, что связи $M-O$ вносят малый вклад. Экспериментально определено: $B = 6.31$ и 6.24 (в ед. 10^{10} Н/м²); $\tilde{\gamma} = 2.8$ и 2.07 для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Соответствие следует считать вполне удовлетворительным.

4. Коэффициент теплового расширения

Разумный приближенный путь расчета коэффициента теплового расширения α описан в [8]. Он позволяет определить не только температурную зависимость удлинения, но и упругих модулей. Здесь, однако, мы ограничимся более простым подходом.

Как показано в [7], в пределе высоких температур (значительно выше дебаевской)

$$\alpha \simeq \frac{k_B \bar{\gamma}}{B_T \Omega_0}, \quad (10)$$

где k_B — постоянная Больцмана, B_T — изотермический модуль сжатия, Ω_0 — объем элементарной ячейки. Воспользовавшись вычисленными нами значениями B и $\bar{\gamma}$ для Vi_2O_3 , получим $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что приблизительно в три раза меньше, чем экспериментальные значения для силленитов [11, 12]. Рост α с температурой может быть получен путем учета высших производных свободной энергии (ангармонизм 4-го порядка). Если положить $\bar{\omega}^2 = k_0/M$, где M — приведенная масса, то для температуры Дебая Vi_2O_3 получим $T_D = 327 \text{ K}$.

Л и т е р а т у р а

- [1] Давыдов С. Ю., Леонов Е. И. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1742—1747.
- [2] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел, М.: Мир, 1983. 382 с.
- [3] Harrison W. A. Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, N 10, p. 5835—5843.
- [4] Harrison W. A. Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, N 6, p. 3592—3604.
- [5] Давыдов С. Ю., Леонов Е. И. ФТТ, 1986, т. 28, № 8, с. 2368—2372.
- [6] Harrison W. A. Phys. Rev. B, 1986, vol. 34, N 4, p. 2787—2798.
- [7] Давыдов С. Ю., Марголин В. И. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3711—3713.
- [8] Давыдов С. Ю., Леонов Е. И. ФТТ, 1987, т. 29, № 1, с. 299—302.
- [9] Давыдов С. Ю. Автореф. канд. дис., ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, Л., 1974.
- [10] Александров К. С., Бондаренко В. С., Зайцева М. П., Сорокин Б. П., Кожорин Ю. И., Зражевский В. М., Сысоев А. М., Соболев Б. В. ФТТ, 1984, т. 26, № 12, с. 3603—3610.
- [11] Акустические кристаллы. Справочник под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
- [12] Бурак Я. В., Сай А. С., Борман К. Я. ФТТ, 1984, т. 26, № 4, с. 1256—1258

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 мая 1987 г.
В окончательной редакции
8 июля 1987 г.