

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Я. В. Бурак, Я. О. Довгий, И. В. Китык

Кристаллы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (пр. группа C_{4v}^{12}) являются новыми перспективными материалами для акустоэлектроники. Их достоинством является высокая радиационная устойчивость, широкая полоса прозрачности, механическая прочность. Исходя из их кристаллохимического строения, можно предположить наличие в них других интересных свойств, в частности таких, как наличие фазовых переходов, суперионная проводимость при высоких температурах, нелинейно-оптические свойства и пр. Для ответа на эти вопросы важно иметь информацию о количественных параметрах зонной структуры.

К сожалению, кристаллохимическое строение элементарной ячейки $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ довольно сложное [1], что и ограничивает применение таких традиционных одноэлектронных методов зонных расчетов, как метод псевдопотенциала, присоединенных плоских волн и даже сильной связи (ЛКАО). По нашему мнению, наиболее оптимальным для таких соединений является комплексный подход, включающий, с одной стороны, теоретические зонные расчеты, а с другой — их корректировку по экспериментальным оптическим данным. Расчеты проводились модифицированным методом ЛКАО с предварительным построением блоховских симметризованных комбинаций. Другим существенным моментом является выделение на основании кристаллохимических оценок и фононных спектров [1, 2] структурных фрагментов $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{LiO}_4]$ и $[\text{LiO}_6]$, вносящих доминирующий вклад в электронную структуру. Для каждого из таких фрагментов составлялось секулярное уравнение в базисе блоховских функций, а воздействие ближайшего окружения учитывалось по теории возмущений. На первом этапе проводился расчет собственных значений и функций и на их основе вычислялась электронная плотность путем суммирования по 10 спецточкам зоны Бриллюэна [3]. Затем рассчитывались хартриевские поправки, учитывающие электрон-электронное взаимодействие и обменно-корреляционные поправки по Слэтеру

$$V_{0\text{-кор}}[\rho(r)] = -\frac{3}{8\pi} d_X [\rho(r)]^{1/3}, \quad (4)$$

где $\alpha_X = 1 \div 1.5$. Соответствующее секулярное уравнение имело вид

$$\| [H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - E_\alpha(\mathbf{k}) \delta_{\alpha\beta} + V_{0\text{-кор}}^*(\mathbf{k}) + V_{\beta-\alpha}^*(\mathbf{k})] u_\alpha(\mathbf{k}) \| = 0, \quad (2)$$

где

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_j V_{\alpha\beta}(i, j) \exp i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

$H_{\alpha, \beta} = \varepsilon_{\alpha, \beta}$ при $\alpha = \beta$; $E_\alpha(\mathbf{k})$, $u_\alpha(\mathbf{k})$ — собственные значения и векторы, подлежащие определению; $V_{\alpha\beta}(i, j)$ — интегралы перекрытия между α -м и β -м блоховскими состояниями i -го и j -го атомов, определяемые по методике [4]; $V_{\beta-\alpha}(k)$ и $V_{0\text{-кор}}(k)$ — Фурье-образы хартриевской и обменно-корреляционной поправок, рассчитываемые численным методом Симпсона по трехмерной сетке в декартовом пространстве; \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j — положения i -го, j -го атомов. Секулярное уравнение [2] решалось самосогласованно до получения стабилизации собственных значений не хуже 0.1 эВ, что требовало проведения не менее семи итераций. В качестве базисных использовались $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ -орбитали бора, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ -орбитали кислорода и $2s$ -орбитали лития. Воздействие квазиостовных орбиталей 2s

кислорода учитывалось по теории возмущений. С использованием техники проекционных операторов проводилась идентификация полученных собственных значений по неприводимым представлениям. Поскольку элементы, формирующие данное соединение, относительно легкие, спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь.

При построении количественных зонных параметров наиболее эффективной является корректировка межзонных интервалов по максимумам мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$, применявшаяся нами ранее для бинарных соединений [5-7].

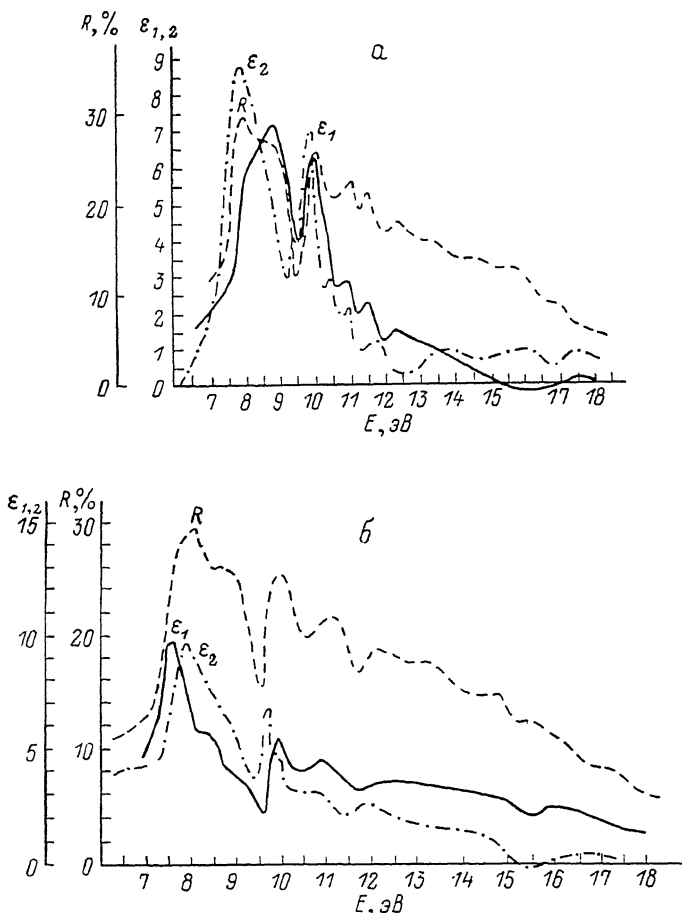


Рис. 1. Спектры отражения $R(E)$, действительной $\epsilon_1(E)$ и мнимой $\epsilon_2(E)$ частей диэлектрической проницаемости кристаллов для поляризации света $E \perp C$ (а), $E \parallel C$ (б).

С этой целью нами проводились измерения поляризованных ВУФ-спектров отражения кристаллов $Li_2B_4O_7$ для двух поляризаций света: $E \perp C$ и $E \parallel C$. Измерения проводились на вакуумном спектрографе ДФС-5 со спектральным разрешением $7 \text{ \AA}/\text{мм}$. В качестве поляризатора использовалась LiF-стопа. В области энергий более 12 эВ, где LiF поглощает, использовалась поляризация излучения на выходной щели.

На рис. 1 приведены полученные спектры $R(E)$ для двух поляризаций падающего света $E \perp C$ и $E \parallel C$, а также рассчитанные по программам [8] мнимая $\epsilon_2(E)$ и действительная $\epsilon_1(E)$ части диэлектрической проницаемости. Видно, что анизотропия полученных спектров крайне незначительна и большинство максимумов практически совпадает, а при 15.2 эВ $\epsilon_1(E)$ изменяет знак, что свидетельствует о проявлении плазменных колебаний. Путем вариации масштабного множителя в секулярном уравнении (2) добиваемся максимального совпадения максимумов $\epsilon_2(E)$, получен-

ных из теоретических расчетов с соответствующими значениями, полученными из эксперимента. Следует отметить, что без учета электронных корреляций теоретические значения $\epsilon_2(E)$ были сдвинуты до 1.5 эВ в сторону более высоких энергий по сравнению с экспериментально полученными. С учетом же корреляционных эффектов некоторые максимумы сместились даже в более низкоэнергетическую область по сравнению с экспериментальными, в то же время высокоэнергетический сдвиг рассчитанных максимумов $\epsilon_2(E)$ не превышал 0.8 эВ. Что касается дисперсии зон в k -пространстве, то здесь влияние корреляционных эффектов незначи-

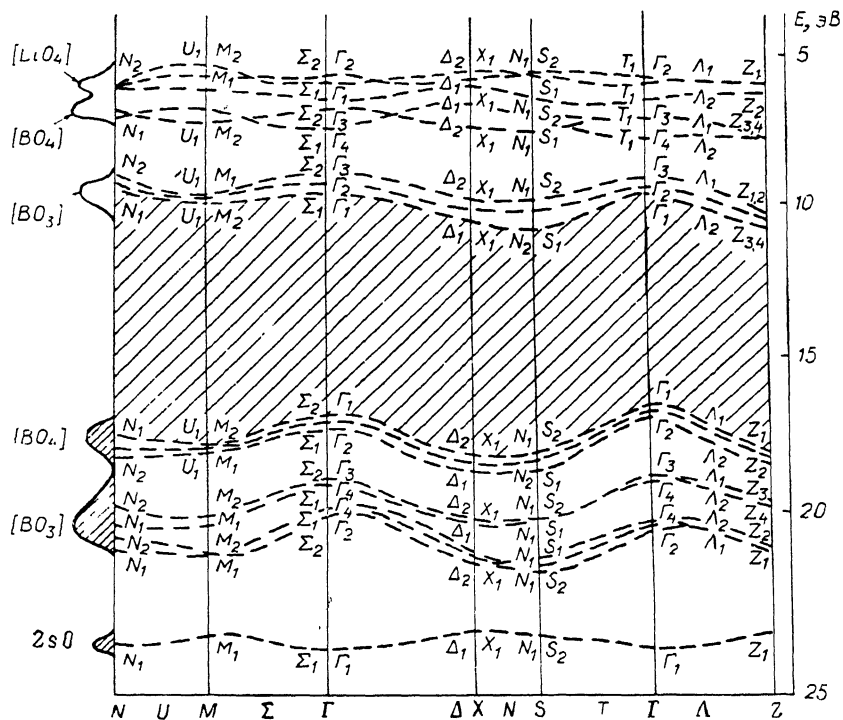


Рис. 2. Зонная структура кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$.

тельно (не более 0.19 эВ). Полученная таким образом количественная зонная структура показана на рис. 2. Сбоку приведены электронные плотности состояний и их генетические происхождения. Обозначения высокосимметричных точек зоны Бриллюэна общепринятые (см., например, [9]).

На основе полученной зонной структуры проводились оценки ковалентностей и ионностей различных химсвязей. Оказалось, что доминирующим типом связи является ковалентная составляющая, поскольку максимум ионности для $\text{SLi}-\text{pO}$ в $[\text{Li}-\text{O}_4]$ не превышает 0.17 по Харрисону, а в связях $\text{rV}-\text{pO}$ ковалентность достигает 0.94. Исходя из общей теории восприимчивостей [10], можно заключить, что основной вклад в нелинейную восприимчивость будут вносить $[\text{LiO}_4]$ -каркасы. Оценки нелинейно-оптических восприимчивостей, в частности электрооптических коэффициентов, осуществлялись путем численного интегрирования по зоне Бриллюэна [11]

$$\chi_{ijk}(0, \omega) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^3 N}{2!} \sum_{\mu} G_{ijk}^{\mu} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\langle \psi_0 | e_i | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | e_j | \psi_{\beta} \rangle \langle \psi_{\beta} | e_k | \psi_0 \rangle}{\omega_{\alpha} (\omega_{\beta} + \omega)} +$$

$$+ \frac{\langle \psi_0 | e_j | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | e_i | \psi_{\beta} \rangle \langle \psi_{\beta} | e_k | \psi_0 \rangle}{\omega_{\alpha} (\omega_{\beta} - \omega)} + \frac{\langle \psi_0 | e_i | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | e_k | \psi_{\beta} \rangle \langle \psi_{\beta} | e_j | \psi_0 \rangle}{\omega_{\beta} (\omega_{\alpha} - \omega)}, \quad (3)$$

где $\omega, 0$ — взаимодействующие частоты для случая ЭОЭ; $\omega_{\alpha, \beta}$ — собственные значения α, β -х зонных состояний; G_{ijk}^{μ} — структурный гео-

метрический фактор, определяющий геометрию конкретного вклада μ -й связи в нелинейную восприимчивость; $\langle \psi_0 | e_{i,j,k} | \psi_a \rangle - i, j, k$ -е составляющие матричных элементов, вычисляемые по методике [11]. Проведенные оценки для тензора электрооптического коэффициента r_{33} дали значения порядка $5 \cdot 10^{-15}$ м/В. Соответствующие значения, полученные из эксперимента методом Сенармона $\lambda = 0.6328$ мкм, оказались равными $2.1 \cdot 10^{-14}$ м/В, что можно считать неплохим результатом, учитывая простоту предложенного подхода определения нелинейных восприимчивостей.

Список литературы

- [1] Krogh—Moe // J. Acta Crystal. 1968. V. B24. N 1. P. 179—181.
- [2] Бурак Я. В., Довгий Я. О., Китык И. В. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 4. С. 754—759.
- [3] Chadi D. J., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1973. v. B8. N 11. P. 5747—5763.
- [4] Харрисон У. Электронная структура твердых тел. Физика химической связи. Т. 2. М.: Мир, 1983. 460 с.
- [5] Довгий Я. О., Китык И. В. // УФЖ. 1984. Т. 29. № 6. С. 884—888.
- [6] Довгий Я. О., Китык И. В., Рудь Н. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1985. Т. 21. № 5. С. 864—869.
- [7] Александров Ю. М., Довгий Я. О., Китык И. В., Колобанов В. Н., Махов В. Н., Михайлин В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1565—1567.
- [8] Довгий Я. О., Заморский М. К., Китык И. В. // Препринт ФМИ АН УССР № 122. Львов, 1986. 40 с.
- [9] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп: Справочное пособие. М., 1986. 368 с.
- [10] Levine B. F. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. N 15. P. 787—790.
- [11] Moss D. J., Sipe J. E., van Driel H. M. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 18. P. 9708—9721.

Поступило в Редакцию
29 декабря 1988 г.

В окончательной редакции
11 апреля 1989 г.

РОЛЬ МАЛОУГЛОВЫХ ГРАНИЦ В ИЗМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛОВ $Cd_xHg_{1-x}Te$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

П. И. Баранский, К. А. Мысливец, Я. М. Омих

Кристаллы $Cd_xHg_{1-x}Te$ из-за низкого порога пластичности, определяемого характером химической связи и особенностями их дефектной структуры (включения второй фазы, дислокации, малоугловые границы (МУГ)), весьма чувствительны к деформациям [1, 2], в том числе и к динамическим воздействиям ультразвука (УЗ) [3]. Отметим, что упомянутые выше дефекты типичны для данных соединений и составляют предмет многочисленных физических исследований [4]. Обнаруженная в [5] связь характерных размеров технологических ячеек кристалла с оптимальной частотой УЗ-генерации сигналов акустической эмиссии качественно согласуется с моделью вынужденных резонансных колебаний границ субблоков структуры во внешнем УЗ-поле [6].

Целью данной работы было исследование корреляции эффективности УЗ-воздействия (в диапазоне 5—17 МГц) на электрофизические параметры $n-Cd_xHg_{1-x}Te$ состава $x = 0.221 \div 0.225$ с разной плотностью МУГ.

Исследованы два образца, вырезанные из разных мест одной и той же пластины с различной плотностью МУГ ($N_{МУГ1} = 14 \div 18$ и $N_{МУГ2} \sim \sim 87$ см⁻¹). Измерение температурных зависимостей подвижности μ_n и концентрации электронов n_0 в интервале 4.2—100 К при значениях $\dot{B} =$