

## КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiV}_3\text{O}_5$

*А.Б.Соболев, А.Ю.Кузнецов, И.Н.Огородников, А.В.Кружалов*

Триборат лития  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  (LVO) является высокоэффективным нелинейным оптическим материалом. Известные литературные данные в большинстве своем относятся к его нелинейным свойствам. Остаются практически не исследованными электронная структура и процессы дефектообразования, знание которых чрезвычайно важно для решения ряда прикладных задач. Существуют лишь единичные работы по электронной структуре трибората лития [1-3].

В настоящем сообщении на основании расчетов, выполненных кластерным методом рассеянных волн (ССП-РВ-метод) в модели внедренного кластера [4-6] интерпретируются полученные нами ранее [7] экспериментальные данные по электронной структуре  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ . Кластерный подход является предпочтительным для анализа электронного строения LVO ввиду сложности кристаллической структуры [8] (пространственная группа симметрии  $Pna2_1$ , 36 атомов в элементарной ячейке). Основу кристаллической структуры LVO составляет борокислородный каркас, катионы лития локализованы в междоузлиях. Основным мотивом каркаса является анионная группа  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{5-}$ , состоящая из одной тетраэдрической ( $\text{VO}_4$ ) и двух плоских тригональных групп ( $\text{VO}_3$ ). Исходя из этого, для расчета был выбран кластер  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{5-}$  (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ , четыре неэквивалентных атома кислорода и два неэквивалентных атома бора) (рис. 1).

Полученные в результате расчета одноэлектронные энергии молекулярных орбиталей кластера  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{5-}$  в сопоставлении с таковыми для  $X_\alpha$ -ДВМ метода [2] приведены в таблице. В соответствии с парциальным составом молекулярных орбиталей одноэлектронный спектр может быть разбит на две группы. Низкоэнергетическую часть ( $1a_1, 2b_1, \dots, 4a_1$ ) составляют гибридные  $O2s$ -состояния анионов кластера (квазиостовные состояния). Расположенные выше по энергии уровни ( $1a_2, 5a_1, \dots, 7b_2$ ) образованы  $O2p$ -состояниями, расщепленными кристаллическим полем, и соответствуют валентной зоне идеального кристалла LVO. Анализ парциального состава данной группы орбиталей показывает, что нижняя часть валентной зоны образована преимущественно связывающими  $2p$  молекулярными орбиталями  $\sigma$ -типа ионов  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(2)$ . Середина валентной зоны представляет собой суперпозицию близлежащих состояний, в которые основной вклад вносят  $2p$ -состояния ионов  $\text{O}(3)$  и  $\text{O}(4)$  различного типа, а потолок валентной зоны образован антисвязывающими молекулярными орбиталями  $\pi$ -типа ионов  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(2)$ .

Отметим, что полученные нами и приведенные в [2] данные по количеству состояний одинаковой симметрии для каждой из групп совпадают, но по порядку следования отличаются. Согласно интерпретации авторов [2], молекулярные орбитали кластера  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{5-}$ , отне-

Одноэлектронные энергии молекулярных орбиталей кластера  $[B_3O_7]^{5-}$

Симметрия орбиталей	Основной парциальный вклад		Энергия, eV		
			наст. раб.	[ <sup>2</sup> ]	
3a <sub>2</sub>		O(1), O(2)	0.00	-0.43	
11a <sub>1</sub>	2p, π	O(1), O(2)	-0.08	-1.44	
8b <sub>2</sub>		O(1), O(2)	-1.99	-1.15	
6b <sub>1</sub>		O(1), O(2)	-2.00	0.00	
7b <sub>2</sub>		O(3)	-3.83	-2.35	
10a <sub>1</sub>		O(1), O(2)	-4.16	-2.65	
9a <sub>1</sub>		O(3), O(4)	-5.27	-4.02	
5b <sub>1</sub>		O(3), O(4)	-5.39	-2.54	
6b <sub>2</sub>		O(3)	-5.43	-4.17	
8a <sub>1</sub>		2p, π, σ	O(3), O(4)	-5.46	-5.14
2a <sub>2</sub>			O(4)	-5.68	-3.13
7a <sub>1</sub>	O(3), O(4)		-6.25	-5.28	
4b <sub>1</sub>	O(1), O(3), O(4)		-6.50	-3.19	
5b <sub>2</sub>	O(2)		-6.59	-5.48	
3b <sub>1</sub>	O(1), O(3)		-6.61	-5.13	
4b <sub>2</sub>	O(3), O(4)		-7.30	-9.33	
3b <sub>2</sub>	O(1), O(2)		-8.49	-10.27	
2b <sub>1</sub>	O(1), O(2)		-8.50	-6.82	
6a <sub>1</sub>	2p, σ		O(1), O(2)	-8.93	-7.56
5a <sub>1</sub>		O(1), O(2)	-10.64	-9.81	
1a <sub>2</sub>		O(1), O(2)	-11.37	-5.29	
4a <sub>1</sub>		O(1), O(2)	-17.91	-16.89	
3a <sub>1</sub>		O(3), O(4)	-19.78	-18.57	
2b <sub>2</sub>		O(3)	-20.03	-18.70	
2a <sub>1</sub>	2s	O(3), O(4)	-21.00	-21.91	
1b <sub>2</sub>		O(2)	-22.03	-21.43	
1b <sub>1</sub>		O(1)	-22.04	-15.77	
1a <sub>1</sub>		O(1), O(2)	-26.37	-23.23	

Примечание. За нуль энергетической шкалы принята энергия верхнего заполненного состояния.

сенные нами к потолку валентной зоны и квазиостовной зоне, образованы поверхностными состояниями, которые обусловлены связями выделенного кластера и кристаллического остатка. В соответствии с этим авторы [<sup>2</sup>] исключают вклад этих состояний в формирование электронной структуры кристалла в целом. Полученные расхождения могут быть объяснены особенностями использованных моделей. Так, в работе [<sup>2</sup>] не были учтены вклады от кристаллического остатка, что должно приводить [<sup>6</sup>] к искажению кулоновского потенциала для периферийных ионов кластера.

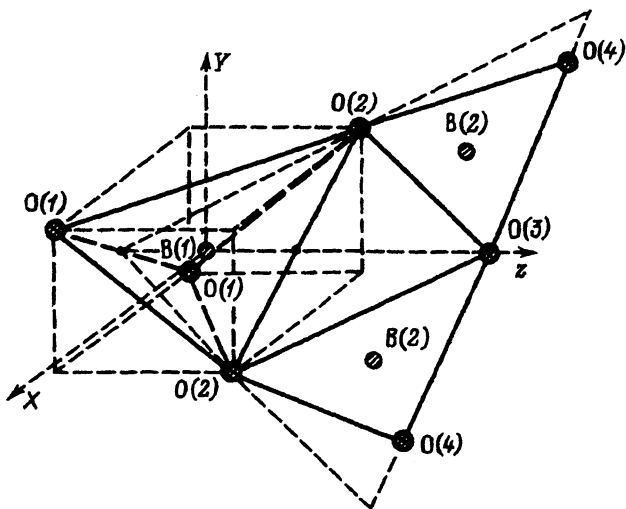


Рис. 1. Основной кристаллографической мотив кристалла  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  — анионная группа  $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ .

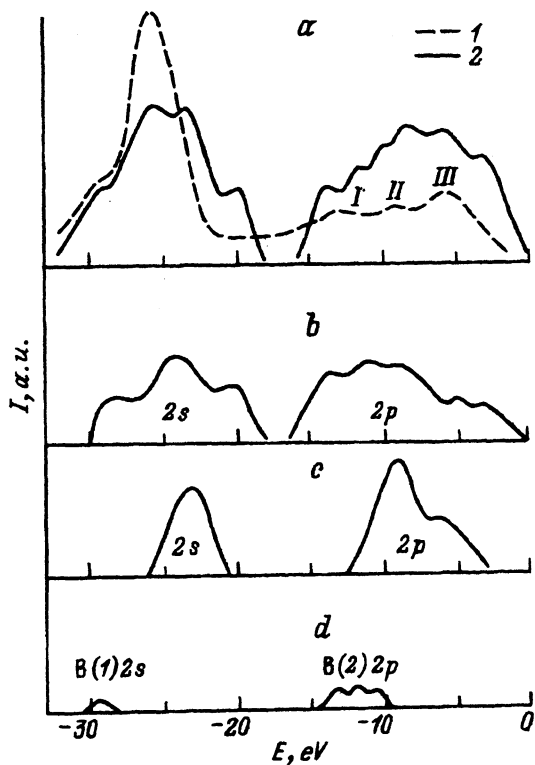


Рис. 2. Рентгеноэлектронный спектр  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (1), модельные плотности одноэлектронных состояний (2) кластера  $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$  (а), атомов O(1), O(2) (b), O(3), O(4) (с), B(1), B(2) (d).

Проведенный расчет показывает, что парциальные плотности состояний атомов O(1) и O(2) близки (тетраэдрическая позиция). Аналогичный вывод можно сделать в схожести парциальной плотности состояний атомов O(3) и O(4) (тригональная позиция). В то же время парциальные плотности состояний O(1) и O(3) значительно различаются (рис. 2). Поэтому, с точки зрения энергетической структуры, можно говорить о неэквивалентности пар атомов кислорода, находящихся в тетраэдрической и тригональной конфигурациях. Для доказательства этого нами были рассчитаны потенциальные вклады маделунговского типа  $V_{\alpha}^{Mad}$ , представляющие собой потенциал в позиции аниона, наводимый решеткой точечных зарядов. Полученные данные (O(1), O(2) и O(3) — 31.4 eV, O(4) — 32.7 eV) показывают, что кулоновские вклады в потенциал анионных позиций кристалла  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  примерно одинаковы, что не позволяет говорить о неэквивалентности энергетической структуры анионов. Следовательно, неэквивалентность парциальной плотности состояний ионов кислорода, занимающих тетраэдрические и тригональные позиции, вызвана особенностями положения ионов в кластере  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{5-}$  или, другими словами, особенностями строения основного кристаллического мотива кристаллов LVO — анионной группы  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{5-}$ . Такое предположение согласуется с выводами [3]. Следует также отметить, что, согласно расчетам, атомы бора вносят лишь незначительный вклад в формирование валентной зоны кристалла  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ .

Данные о молекулярных орбиталях, формирующих электронную структуру кластера  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{5-}$  (см. таблицу), позволяют однозначно идентифицировать полученные нами ранее [7] рентгеноэлектронные спектры LVO. На рис. 2 приведены полные и парциальные плотности состояния кластера  $[\text{V}_3\text{O}_7]^{5-}$  в сопоставлении с экспериментальным рентгеноэлектронным спектром валентной полосы. Наблюдается удовлетворительное согласие энергетической структуры кластера с экспериментом. Так, три пика рентгеноэлектронного спектра валентной зоны (рис. 2, I, II и III) находятся в области энергий от  $-15$  до  $-3$  eV. Пик I обусловлен в основном суперпозицией связывающих  $2p$  молекулярные орбитали  $\sigma$ -типа анионов тетраэдрической координации. В пик II основной вклад вносят молекулярные орбитали анионов тригональной координации, а пик III образован главным образом антисвязывающими молекулярными орбиталями  $\sigma$ -типа анионов тетраэдрической координации. В пик рентгеноэлектронного спектра, связанный с полосой квазиостовного кислорода O2s, вносит вклад молекулярные орбитали, образованные O2s-состояниями анионов всех типов. Отметим, что между  $2s$  молекулярными орбиталями анионов тетраэдрической и тригональной координации существует, согласно расчету, энергетический минигазор в 1 eV. Возможно, именно этим объясняется наличие на рентгеноэлектронном спектре  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  «плеча» в полосе квазиостовного кислорода O2s со стороны более отрицательных энергий (рис. 2).

Таким образом, проведенные в данной работе расчеты электронной структуры идеального кристалла  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет сделать заключение об адекватности предложенной модели в ССП-РВ-метода в моделировании электронного строения данного кристалла. Полученные результаты

обосновывают возможность обобщения используемых моделей на расчет точечных дефектов в кристаллах LBO, что является целью нашей следующей работы.

Авторы признательны В.А. Маслову и Б.В. Шульгину за помощь и участие в работе.

### Список литературы

- [1] Xu Yong-Nian, Ching W.Y. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 8. P. 5471–5474.
- [2] French R.H., Ling J.W., Ohuchi F.S., Chen C.T. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 16. P. 8496–8502.
- [3] Hsu W.Y., Kasowski R.V. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. N 8. P. 4101–4103.
- [4] Jonson K.H. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. N 1. P. 143–185.
- [5] Lobatch V.A., Sobolev A.B., Rubin I.R. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 60. N 1. P. 165–172.
- [6] Соболев А.Б., Ерухимович С.М., Кеда О.А. // Журн. структ. химии. 1991. Т. 32. № 5. С. 129–130.
- [7] Кузнецов А.Ю., Кузнецов М.В., Огородников И.Н. и др. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 3. С.
- [8] Радаев С.Ф., Сорокин Н.И., Симонов В.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3597–3600.

Уральский государственный технический университет      Поступило в Редакцию  
Екатеринбург      6 декабря 1993 г.

УДК 538-539.2

© Физика твердого тела, том 36, № 5, 1994  
Solid State Physics, vol. 36, N 5, 1994

## СПЕКТР НАКЛОННЫХ КОЛЕБАНИЙ ИЗОЛИРОВАННОГО ПОЛОСОВОГО ДОМЕНА

А.Е.Зюбанов, А.К.Сарабу

В работах [1–3] показано, что основной вклад в коэрцитивность тонкопленочных магнитных материалов, полученных методом жидкофазной эпитаксии, обусловлен закреплением доменной границы в переходной области пленка–подложка. К материалам, обладающим подобной неоднородностью, могут быть отнесены и ионно-имплантированные пленки. Наряду с влиянием на статические свойства пленок с доменной структурой [1,3] такое закрепление должно влиять и на динамические свойства доменной границы, изучению которых и посвящена данная работа.

Рассмотрим плоскопараллельную пленку толщиной  $h$  с намагниченностью насыщения  $M_0$ , направленной перпендикулярно поверхности образца, помещенную во внешнее магнитное поле  $H_0$  с полосовым магнитным доменом шириной  $d$ , граница которого закреплена в переходном слое пленка–подложка (рис. 1).

Исследуем спектр наклонных колебаний для случая малых отклонений доменной границы от оси  $OZ$  в рамках следующих модельных предположений: 1) при наклонных колебаниях доменная граница остается прямой; 2) скорость участков доменной границы меньше уокеровской, что позволяет ввести понятие эффективной массы  $m$  единицы площади доменной границы.