

УДК 539.2

©1995

## РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АНИОННОЙ ВАКАНСИИ, $F^-$ - И $F^-$ -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛЕ $MgO$ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАТИКИ

А.Б.Соболев, А.Н.Вараксин

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург  
(Поступила в Редакцию 15 июля 1994 г.)

Приведены расчеты вкладов в энергию кристалла  $MgO$ , содержащего анионные вакансии,  $F^-$ - и  $F^-$ -центры, с различным способом аппроксимации волновой функции, описывающей основное состояние дефекта. Использован метод молекулярной статики, модифицированный для учета взаимодействия «распределенный» дефект—точечная решетка. Показано, что при моделировании электрона дефекта точечным зарядом без учета релаксации решетки выигрыш в энергии при переходе от чистой вакансии к  $F^-$ -центру и при переходе от  $F^-$ -центра к  $F^-$ -центру составляет порядка 24 eV. Учет релаксации и неточности приводит к тому, что эта величина уменьшается приблизительно в 2.5 раза.

Электронная структура  $F^-$ - и  $F^-$ -центров в  $MgO$  хорошо изучена в рамках различных теоретических моделей [1-3]. С точки зрения теоретических методов интерес к изучению  $F^-$ -подобных центров (изолированной анионной вакансии  $V_a$ ,  $F^-$ - и  $F^-$ -центров) обусловлен их модельным характером для понимания строения  $F^-$ -подобных центров в сложных оксидных кристаллах.

Одним из дискуссионных моментов при этом является электронное строение самой анионной вакансии. Экспериментальные данные о существовании чистой вакансии в  $MgO$  отсутствуют [1,2], а существующие расчетные данные носят достаточно противоречивый характер [4-9]. Кластерные расчеты в рамках приближения функционала локальной плотности [5-7] показывают, что основной локальный одноэлектронный уровень анионной вакансии имеет энергию, меньшую потолка валентной зоны идеального кристалла, что с точки зрения физической модели дефекта приводит к выводу о нестабильности изолированной анионной вакансии в оксидных кристаллах ( $V_a \rightarrow F^-$ ). Самоогласованный учет релаксации решетки и поправка на самовзаимодействие в рамках тех же методик меняют результат, приводя к стабилизации уровня вакансии примерно в середине запрещенной зоны идеального кристалла [8].

Однако расчеты электронного строения являются лишь косвенным фактором в решении вопроса о существовании изолированной анион-

ной вакансии, в то время как главным должна быть оценка энергий образования такого дефекта.

Качественные соображения, которыми обычно обосновывается утверждение о невозможности существования изолированной анионной вакансии в оксидах, состоят в следующем. Выигрыш в энергии  $\Delta E_1$  при образовании  $F^+$ -центра из анионной вакансии с учетом только маделунговского вклада без учета релаксации решетки составляет для MgO величину порядка половины энергии Моделунга  $\Delta E_1 \sim 47.80/2 = 23.90 \text{ eV}$ . Полученное значение энергии настолько велико, что переход вакансии в  $F^+$ -центр ( $V_a \rightarrow F^+$ ) является, очевидно, энергетически выгодным.

При этом в стороне остается оценка вкладов в энергию образования дефекта, связанных с поляризацией вакансией дальних областей кристалла и релаксацией ионов кристаллической решетки, хотя эти вклады, очевидно, должны уменьшить энергетический выигрыш. Конечно, однозначный ответ на вопрос о зарядовом состоянии вакансии может быть получен только при всестороннем рассмотрении проблемы (знании электронной структуры, учете всех стадий процесса образования F-подобных центров и т.д.). Целью настоящей работы является решение первой части задачи — расчета вкладов в энергию кристалла при помещении одного или двух электронов в анионную вакансию с образованием дефектов F-типа.

Для расчетов был использован метод молекулярной статистики [10] в рамках оболочечной модели иона (shell model) и приближение Мотта-Литтлтона в описании поляризации дальних от дефекта областей кристалла. Метод молекулярной статистики использует также приближение парных потенциалов, когда энергия взаимодействия двух ионов  $\Phi(r_{ij})$  представляется в виде

$$\Phi(r_{ij}) = \Phi_C(r_{ij}) + \Phi_{sh}(r_{ij}), \quad (1)$$

где кулоновская часть  $\Phi_C(r_{ij})$  трактуется в представлении оболочечной модели [10], а часть, обусловленная короткодействием, обычно представляется в виде

$$\Phi_{sh}(r_{ij}) = B_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (2)$$

Параметры в формуле (2) были выбраны в соответствии с данными работы [11]. Конкретные расчеты проводились по программе MOLSTAT [12,13], модифицированной для расчетов  $F^+$ - и  $F^-$ -центров [14].

Суть модификации программы MOLSTAT заключалась в расширении возможностей метода молекулярной статистики для учета взаимодействия протяженного (неточечного) дефекта с полем точечной решетки.

Обсудим смысл параметров, получаемых в рамках данного подхода. В методе молекулярной статистики энергия образования дефекта  $E_d$  с учетом релаксации и поляризации решетки складывается из энергии взаимодействия дефекта с решеткой  $E_{dl}$  и энергии релаксации и поляризации решетки  $E_{ll}$ , т.е.

$$E_d = E_{dl} + E_{ll}. \quad (3)$$

В свою очередь  $E_{II}$  состоит из короткодействующей части изменения энергии решетки (изменение энергии за счет  $\Phi_{sh}(r_{ij})$ ) и энергии поляризации решетки (изменения обусловлены кулоновской частью парного потенциала  $\Phi_C(r_{ij})$ ). Если релаксация отсутствует, то  $E_d = E_d^0$ . При этом  $E_d^0 = E_{dI}^0$ , а  $E_{II} = 0$ . Тогда

$$E_d^0 = E_d^0(C) + E_d^0(sh), \quad (4)$$

где  $E_d^0$  — энергия образования дефекта в нерелаксированной решетке,  $E_d^0(C)$  — кулоновская составляющая этой энергии,  $E_d^0(sh)$  — ее короткодействующая часть.

Рассматривались следующие варианты аппроксимации зарядовой плотности  $F^{+}$ - и  $F$ -центров: 1) точечный заряд, равный  $1e$  для  $F^{+}$ -центра и  $2e$  для  $F$ -центра; 2) электронное распределение, описываемое водородоподобной  $1s$ -функцией [14]

$$\psi_{1s}(r) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^{3/2} \exp(-\lambda(r/a)). \quad (5)$$

В формуле (5)  $a$  — межионное расстояние, равное для  $MgO$   $a = 2.106 \text{ \AA}$  [11],  $\lambda$  является вариационным параметром (в обозначениях работ [14,15]). Самосогласованное значение параметра  $\lambda$  по отношению к электронному распределению и равновесной конфигурации решетки для основного состояния  $1s$  соответствующих дефектов в  $MgO$  получено в [8] и составляет для  $F^{+}$ -центра  $\lambda = 1.70$  и для  $F$ -центра  $\lambda = 1.37$ .

### Результаты и обсуждение

Результаты расчетов представлены в табл. 1, 2. Расчитанная нами энергия образования чистой анионной вакансии в  $MgO$  составляет

Таблица 1

Вклады в энергию образования дефектов в  $MgO$ ,  
рассчитанные методом молекулярной статики

Параметр	Вакансия Va	$F^{+}$ -центр			$F$ -центр		
		$\lambda = \infty$	$\lambda = 1.70$	$\lambda = 1.37$	$\lambda = \infty$	$\lambda = 1.70$	$\lambda = 1.37$
$E_{dI}^0(C), eV$	47.80	23.90	28.76	32.52	0	9.71	17.25
$E_{dI}^0(sh), eV$	-6.62	-6.62	-6.62	-6.62	-6.62	-6.62	-6.62
$E_{dI}^0, eV$	41.18	17.28	22.14	25.90	-6.62	3.09	10.63
$E_{dII}, eV$	7.55	10.37	12.79	13.02	-22.42	2.77	7.95
$E_{II}, eV$	17.11	3.54	4.69	6.60	11.68	0.16	1.38
$E_d, eV$	24.66	13.91	17.48	19.62	-10.74	2.93	9.33

**Примечание.** В верхней части таблицы представлены результаты первой итерации расчета (нерелаксированная решетка), в нижней — результаты на последнем шаге самосогласованного расчета (релаксированная решетка). Величина  $\lambda = \infty$  в (5) и табл. 1, 2 соответствует точечному заряду, помещенному в центр вакансии.

Величины смещений  $\xi$ ; ионов первых трех координационных сфер, рассчитанные методом молекулярной статики для вакансии Va, F<sup>+</sup>- и F-центра в MgO

Смещения	Вакансия Va	F <sup>+</sup> -центр			F-центр		
		$\lambda = \infty$	$\lambda = 1.70$	$\lambda = 1.37$	$\lambda = \infty$	$\lambda = 1.70$	$\lambda = 1.37$
$\xi_1$	+8.7	+1.0	+5.2	+7.3	-16.8	-0.42	3.2
$\xi_2$	-5.3	-3.5	-2.8	-3.1	-5.9	-1.5	-1.2
$\xi_3$	+1.5	+0.6	+0.3	-0.03	+0.0	-0.26	-0.5

Примечание. Смещения даны в % от расстояния «анион-катион», равного для кристалла MgO  $a = 2.106 \text{ \AA}$ . Знак плюс соответствует релаксации ионов в сторону от дефекта (наружу), а знак минус соответствует релаксации ионов в сторону дефекта (внутри).

$E_d^0 = 41.18 \text{ eV}$  в нерелаксированной решетке и  $E_d = 24.66 \text{ eV}$  при учете релаксации; по данным полученным авторами [16],  $E_d^0 = 41.2 \text{ eV}$  и  $E_d = 24.7 \text{ eV}$ .

Близость полученных значений энергий образования вакансии свидетельствует (при близких значениях параметров потенциалов короткодействия, используемых нами [11] и в работе [16]) о корректности наших расчетов.

Рассмотрим образование F<sup>+</sup>-центра из анионной вакансии, моделируя электрон точечным зарядом без учета релаксации решетки. Выигрыш в энергии от «посадки» электрона в анионную вакансию составляет  $\Delta E_1 \sim 24 \text{ eV}$ . Учет релаксации приводит к уменьшению  $\Delta E_1$  до  $\sim 10 \text{ eV}$ , т.е. в 2.5 раза.

Основная причина этого уменьшения  $\Delta E_1$  — снижение энергии образования чистой вакансии за счет релаксации решетки с 41.18 до 24.66 eV при значительно меньшем снижении энергии образования F<sup>+</sup>-центра. Это естественно, поскольку вакансия является более «мощным» дефектом решетки, чем F<sup>+</sup>-центр (производит бóльшую деформацию решетки).

Введение неточности электронного распределения в F<sup>+</sup>-центре приводит к тому, что выигрыш в энергии становится еще меньше:  $\Delta E_1 \sim 7 \text{ eV}$ . Отметим, что при этом не очень важным является детальное описание волновой функции F<sup>+</sup>-центра: результаты для двух различных значений ( $\lambda = 1.70$  и  $\lambda = 1.37$ ) отличаются лишь на 2 eV.

Для энергий образования F-центра из F<sup>+</sup>-центра имеют место несколько иные тенденции. Если в нерелаксированной решетке выигрыш в энергии составляет  $\Delta E_2 = 23.9 \text{ eV}$ , то учет релаксации при аппроксимации электронного распределения точечным зарядом приводит почти к той же величине  $\Delta E_2 = 24.65 \text{ eV}$ .

При описании электронного распределения F-центра водородоподобной функцией величина  $\Delta E_2$  уменьшается до  $\Delta E_2 = 17.48 - 9.33 \sim \sim 6 \text{ eV}$ . Данный результат в известной мере связан с различным видом пространственного распределения волновых функций для F-центра и F<sup>+</sup>-центра.

Сравнение результатов табл. 1 ( $\lambda = 1.70$  и  $1.37$ ) показывает, что в данном случае конкретные параметры описания волновой функции дефекта имеют важное значение.

Характеризуя результаты в целом, отметим, что учет неточности распределения электронной плотности дефекта играет важную роль, поскольку величины релаксаций (табл. 2) ионов решетки около дефектов и энергий образования дефектов (табл. 1) значительно отличаются от случая аппроксимации электронного распределения дефекта точечным зарядом. Для релаксаций ионов в окрестности F-центра меняется даже знак.

Подчеркнем еще раз, что в данной работе мы не ставили целью получить абсолютные значения энергий образования дефектов F-типа в MgO. Решение подобной задачи требует моделирования самого процесса дефектообразования, включая детальное описание исходного и конечного состояний с учетом вкладов в полную энергию, обусловленных кинетической и обменно-корреляционной энергиями электронов в начальной и конечной фазе процесса, и с учетом появления дырки в валентной зоне. Каждый из этих вкладов приводит к повышению энергии образования  $F^+$ - и F-центров по сравнению с данными табл. 1, т.е. к уменьшению вероятности существования  $F^+$ - и F-центров по сравнению с чистой вакансией. Решение такой задачи в полном объеме с привлечением методов квантовой химии является целью наших дальнейших исследований.

Авторы благодарят И.В. Абаренкова за постановку задачи и плодотворные дискуссии, Б.В. Шульгина и А.В. Кружалова за поддержку и помощь в работе.

### Список литературы

- [1] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М. (1978), Т. 2, 578 с.
- [2] Huges A.E., Henderson B. Color centers in simple oxides. In: Point defects in solids. N.Y. (1972). V. 1. P. 555.
- [3] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ерошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига (1983), 287 с.
- [4] Vail J.M., Harker A.H., Harding J.H., Saul P. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 17, 3401 (1984).
- [5] Безель А.В., Лобач В.А. ФТТ 31, 5, 294 (1989).
- [6] Безель А.В., Лобач В.А. ФТТ 33, 4, 1312 (1991).
- [7] Choi S., Takeushi. T. Phys. Rev. Lett. 50, 19, 1474 (1983).
- [8] Соболев А.Б. ФТТ 36, 10 (1994).
- [9] Klein B.M., Pickett W.E., Boer L.L., Zeller R. Phys. Rev. B35, 11, 5802 (1987).
- [10] Computer simulation of solids Lect. Notes Phys. 166, 320 (1982).
- [11] Sangster M.J.L., Stoneham A.M. Phil. Mag. B. 43, 4, 597 (1981).
- [12] Колмогоров Ю.Н., Вараксин А.Н. ЖСХ 32, 4, 162 (1991).
- [13] Gavartin J.L., Catlow C.R.A., Shluger A.L., Varaksin A.N., Kolmogorov Yu.N. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 1, 1, 29 (1992).
- [14] Соболев А.Б., Вараксин А.Н. ФТТ 36, 2, 275 (1994).
- [15] Соболев А.Б. ФТТ 36, 6 (1994).
- [16] Mackrodt W.C., Stewart R.F. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 10, 1431 (1977).