

сталла. Предварительно образец переводился в состояние с ИПФ путем длительной засветки коротковолновым светом. Установлено, что ЛАХ для $\lambda=325$ и $\lambda=360$ нм соответствуют квадратичной рекомбинации ($J_{\phi} \sim I^{0.5}$, I — интенсивность излучения). Прямой и обратный ход ЛАХ совпадают. На $\lambda=440$ нм $J_{\phi} \sim I$ (линейная рекомбинация). При $\lambda=700$ нм (область ИПФ) ЛАХ не укладывается в типичные зависимости. На прямом ходе ЛАХ $J_{\phi} \sim I^{0.3}$, на обратном $J_{\phi} \sim I$. При этом на обратном ходе ЛАХ величина J_{ϕ} значительно меньше, чем на прямом. Вероятно, такой характер ЛАХ связан с освобождением ловушек, захвативших носители заряда при переводе образца в состояние ИПФ, что согласуется с упомянутой выше возможностью уменьшения индуцированной фоточувствительности длительным освещением красным светом.

Температурные зависимости $J_{\phi}(T)$ приведены на рис. 2. Перед получением каждой $J_{\phi}(T)$ образец переводился в состояние с ИПФ. Как видно из рис. 2, общей тенденцией является уменьшение J_{ϕ} с ростом температуры, т. е. в кристаллах Bi_2TeO_5 наблюдается температурное гашение фоточувствительности, которое обычно происходит за счет сдвига квазиуровней Ферми к середине запрещенной зоны, в результате чего очистившиеся уровни снова превращаются в уровни прилипания [3]. Для $\lambda=360$ и $\lambda=375$ нм (рис. 2, кривые 2, 3) наблюдался максимум фототока, природа которого не ясна.

Список литературы

- [1] Куча В. В., Хомич А. В., Кравченко В. Б., Перов П. И. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1984. Т. 20. № 2. С. 314—317.
- [2] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 494 с.
- [3] Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М., 1966. 192 с.

Днепропетровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
5 августа 1991 г.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АЗИДОВ СО СТРУКТУРОЙ KN_3

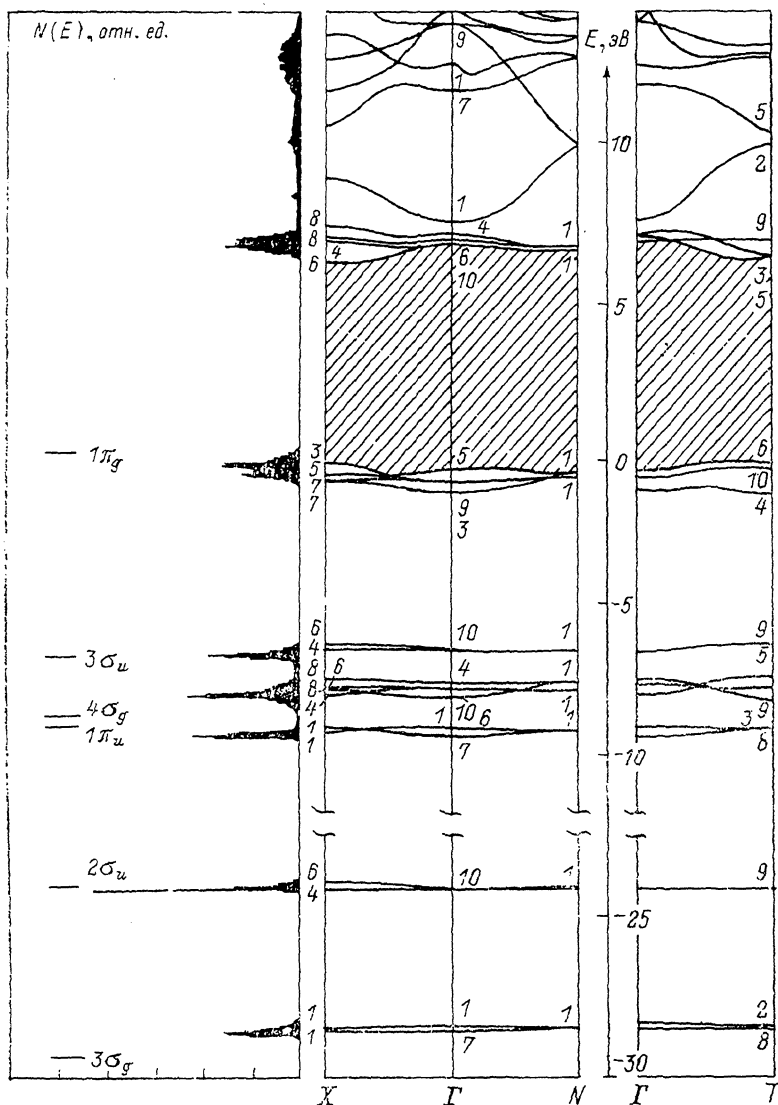
А. Б. Гордиенко, Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной

Азиды металлов принято характеризовать [1] как следующую ступень сложности после ионных бинарных соединений, обусловленную особенностями анионной подрешетки, построенной из молекул N_3^- .

Азиды металлов интересны своей нестабильностью по отношению к внешним воздействиям: теплу, свету, излучению и т. д., под действием которых они разлагаются с образованием азота и выделением значительной энергии. Эти свойства позволяют использовать их для получения химически чистого азота, а также в качестве инициирующих взрывчатых веществ и компонент горючих смесей. Причину такого поведения следует искать в особенностях электронного строения. До настоящего времени, за исключением [2, 3], последовательных расчетов зон не проводилось, а оценки в основном делаются на основе квантово-химических вычислений.

В данной работе приводятся результаты самосогласованных расчетов электронной структуры, впервые выполненные для ряда MeN_3 , где $\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

Расчеты проводились методом функционала плотности [4] с использованием псевдопотенциалов, сохраняющих норму [5], в смешанном базисе [6], построенном из плоских волн и локализованных на атомах азота одинарных гауссовых орбиталей с параметром экспоненты λ , определяемым по главному максимуму



Зонная структура, плотность состояний KN_3 и энергии молекулярных орбиталей азид-иона [10].

соответствующих атомных s - и p -функций и равным 0.7. Использование локализованного базиса позволяет уменьшить размерность секулярного уравнения до 120—160 при эффективном учете до 780 плоских волн, а также более удобно при анализе полученных волновых функций. На каждой итерации решения системы уравнений Кона—Шэма [4] электронная плотность рассчитывалась методом специальных точек [7] на сетке 55 000 точек в элементарной ячейке. Обычно требовалось 5—6 итераций для достижения сходимости по энергиям

до 0.05 эВ, а по плотности до 0.3 %. Плотность состояний рассчитывалась по зонному спектру, интерполированному симметризованными рядами Фурье [8].

Азиды типа KN_3 кристаллизуются в тетрагональной системе с двумя молекулами в элементарной ячейке. Пространственная группа симметрии D_{4h}^{18} . В кристалле анионы и катионы упакованы так, что образуется структура из чередующихся слоев атомов металла и линейных молекул N_3^- с расстоянием $\text{N}-\text{N}$ в среднем 1.17 Å.

Зонная структура и плотность состояний KN_3 приведены на рисунке. Цифрами в соответствии с [9] обозначены номера неприводимых представлений, по которым преобразуются кристаллические волновые функции.

Валентная зона в целом имеет аннионный характер и представляет собой чередование малодисперсных связок зон, разделенных широкими запрещенными участками. Положение максимумов в плотности состояний согласуется с энергиями соответствующих молекулярных орбиталей [10], приведенными на рисунке. Состояния верхней валентной связки зон построены из p -функций, крайних в N_3^- атомов азота. Полная электронная плотность обнаруживает сильную локализацию заряда на анионе. Распределение электронной плотности внутри азид-иона хорошо согласуется с результатами квантовохимических расчетов и экспериментом [11].

Зона проводимости MeN_3 имеет сложный характер. Первая незанятая зона, образованная в основном состояниями анионной природы, отделена интервалом в 0.5 эВ от катионной зоны проводимости. Прямые переходы из верхней валентной зоны во вторую зону проводимости запрещены по симметрии во всех точках зоны Бриллюэна. Минимальный непрямой переход $X_{3c}-\Gamma_{1c}$ в азидах K , Rb , Cs имеет энергию 7.67, 8.28 и 8.16 эВ. Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны составляют соответственно 8.55, 8.82, 8.61 эВ [1]. Минимальный разрешенный переход из верхней валентной зоны в анионную зону проводимости составляет в точке Γ 7.2, 6.9, 7.3 эВ, что может объяснять наличие полос в оптических спектрах этих соединений с энергиями выше 6.5 эВ.

Общий характер зонной структуры $\alpha\text{-RbN}_3$, $\alpha\text{-CsN}_3$ и KN_3 говорит о малом влиянии катионного окружения на внутримолекулярную структуру аниона. Слабое перекрытие электронных облаков указывает на незначительное взаимное влияние анионов друг на друга. Характерные для молекулы N_3^- [11] максимумы плотности заряда на связи $\text{N}-\text{N}$ и на концевых атомах азота практически не изменяются: KN_3 (3.41—2.09), $\alpha\text{-RbN}_3$ (3.42—2.42), $\alpha\text{-CsN}_3$ (3.40—2.41) $e/\text{Å}^3$.

Таким образом, отмеченные особенности зонной структуры MeN_3 , по-видимому, определяют специфические физико-химические свойства этого класса соединений.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Energetic Materials. V. 1. Physics and chemistry of inorganic azides / Ed. H. D. Fair, P. N. Walker. N. Y.; L.: Plenum Press, 1972.
- [2] Zhuravlev Yu. N., Poplavnoi A. S. // Phys. St. Sol. (b). 1990. V. 160. N 1. P. 153—163.
- [3] Журавлев Ю. Н., Поплавной А. С. // Журн. структ. химии. 1990. Т. 31. № 6. С. 32—35.
- [4] Kohn M., Sham L. J. // Phys. Rev. 1965. V. A140. N 4. P. 1133—1138.
- [5] Bachelet G. B., Hamann D. R., Schluter M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 4199—4228.
- [6] Louie S., Ho K.-M., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 4. P. 1774—1782.
- [7] Chadi D. J., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 12. P. 5747—5753.
- [8] Золотарев М. Л., Поплавной А. С. // Изв. вузов, физика. 1983. № 5. С. 83—86.
- [9] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 386 с.
- [10] Gora T., Semmey P. J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 8. P. 3579—3580.
- [11] Stevens E. D., Rys J., Coppens P. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 1. P. 265—267.