

Энергетическая структура и рентгеновские спектры фенакита Be_2SiO_4

© И.Р. Шейн, R. Wilks*, A. Moewes*, Э.З. Курмаев**, Д.А. Зацепин**, А.И. Кухаренко***, С.О. Чолах***

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

* Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan,
Saskatoon, SK, S7N 5E2, Canada

** Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

*** Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: shein@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 21 августа 2007 г.)

Представлены результаты исследования электронного строения кристаллического Be_2SiO_4 методом рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии ($\text{Be } K_\alpha$ XES, $\text{Be } 1s$ XAS, $\text{Si } L_{2,3}$ XES, $\text{Si } 2p$ XAS, $\text{O } K_\alpha$ XES, $\text{O } 1s$ XAS). Выполнен расчет зонной структуры *ab initio* полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FLAPW), приведены полные и парциальные плотности состояний, дисперсионные зависимости. Показано, что вершина валентной зоны и дно зоны проводимости Be_2SiO_4 обусловлены преимущественно $2p$ -состояниями кислорода. Наименьший по энергии электронный переход возможен в центре зоны Бриллюэна. Оценены эффективные массы электронов ($0.5m_e$) и дырок ($3.0m_e$).

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13395) при частичной поддержке Совета по грантам Президента РФ для ведущих научных школ (грант НШ-41.92.2006.2), а также проектов РФФИ (гранты № 08-02-00046а и 08-02-00148а).

PACS: 61.10.Ht, 61.50.Ah

1. Введение

Естественной природной формой бинарного оксида бериллия–кремния является минерал фенакит. Структура фенакита (точечная группа C_{2i}^2 , группа симметрии $R\bar{3}$) представляет собой трехмерную упорядоченную структуру из разносортных тетраэдров (SiO_4 и BeO_4) с практически одинаковыми геометрическими размерами [1]. Такие тетраэдры объединяются в цепочки, ориентированные параллельно кристаллографической оси третьего порядка, и формируют пустоты в виде широких гексагональных каналов (рис. 1). Элементарная ячейка содержит атом Si (кристаллографический индекс $6f$), два неэквивалентных атома Be ($6f$) и четыре неэквивалентных атома O ($6f$). Главная особенность строения кристаллов с такой структурой состоит в том, что все атомы кислорода являются трехкоординированными. Следует заметить, что к данному классу относятся также другие сложные оксидные соединения типа ортосиликатов, ортогерманатов, ортофосфатов и ортованадатов [2,3]. Соединения со структурой фенакита обладают весьма полезными для практического использования оптическими, радиационными, термическими и другими свойствами. К настоящему моменту соединения с подобной кристаллической структурой не только широко используются в качестве люминофорных покрытий [4], но и рассматриваются в качестве основы для лазерных кристаллов нового поколения [3] и сложных низкоразмерных систем типа $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ [5]. Таким образом, кристаллы фенакита Be_2SiO_4 являются модельными объектами для изучения энергетического строения и

свойств электронных возбуждений в сложных оксидах со структурой упомянутого типа. Собственные дефекты в фенакитоподобных кристаллах ранее исследовались методами экзозлектронной, оптической, люминесцентной, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [6–10]. Несмотря на применение упомянутых независимых методов исследований, особенности энергетической зонной структуры Be_2SiO_4 до настоящего времени не изучались. Так, не существует результатов исследования данного соединения с использованием рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии.

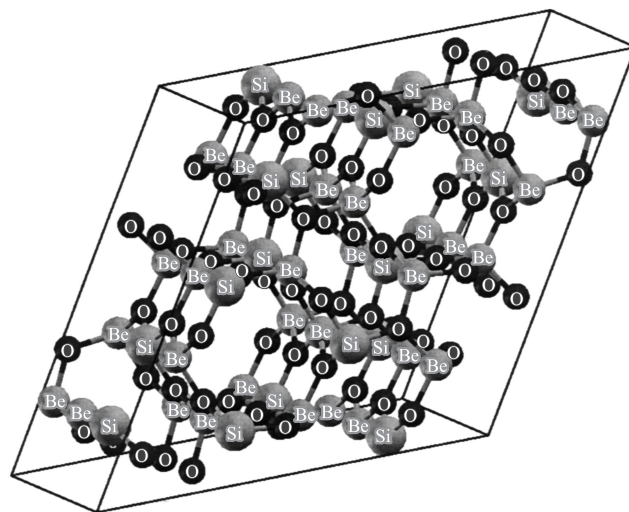


Рис. 1. Кристаллическая структура фенакита Be_2SiO_4 .

В настоящей работе представлены результаты экспериментального и теоретического изучения особенностей электронной структуры кристаллического фенакита Be_2SiO_4 методом рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии ($\text{Be } K_\alpha$ XES, $\text{Be } 1s$ XAS, $\text{Si } L_{2,3}$ XES, $\text{Si } 2p$ XAS, $\text{O } K_\alpha$ XES, $\text{O } 1s$ XAS). Впервые представлены результаты исследования зонной структуры, полных и парциальных плотностей состояний, оценены из дисперсионных кривых эффективные массы электронов и дырок.

2. Объекты и техника эксперимента

Исследовались оптически прозрачные монокристаллы Be_2SiO_4 гидротермального происхождения (природный минерал). Исследуемые образцы представляли собой полированные плоскопараллельные пластины размером $1 \times 10 \times 10$ mm, ориентированные перпендикулярно кристаллографической оси C_3 .

Ультратягие рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры бериллия (K -спектры), кислорода (K -спектры) и кремния (L -спектры) в Be_2SiO_4 были получены на источнике синхротронного излучения ALS (Advanced Light Source) в Беркли (США) на пучковой линии 8.0.1 (Beamline 8.0.1) с использованием флуоресцентной станции со спектрометром с дифракционной решеткой и многоканальным детектором [11]. Рентгеновские эмиссионные спектры были получены в условиях нерезонансного возбуждения, т.е. при использовании возбуждающих фотонов с энергией, намного превышающей порог возбуждения. Рентгеновские абсорбционные спектры измерялись в режиме полного выхода электронов (TEY — total electron yield). Энергетическое разрешение при измерении спектров составляло 0.2–0.3 eV.

3. Моделирование электронной структуры Be_2SiO_4

Расчет электронной структуры, моделирование рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров для Be_2SiO_4 выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) *ab initio* полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн FLAPW (код Wien2k [12]) с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала GGA-PBE [13].

Размеры MT -сфер составляли: для атомов Si — 1.52 а.у., для атомов Be — 1.51 а.у. и для O — 1.51 а.у. В области между MT -сферами потенциалы представлялись в виде разложения в ряд Фурье с суммированием по векторам обратной решетки до максимального значения вектора $G_m = 12$. Параметр разложения по плоским волнам составлял $R_{MT}K_{\max} = 7$, где R_{MT} — радиус MT -сфер, а K_{\max} — вектор обратной решетки. Исходя из принципа минимума полной энергии ($E < 0.001$ mRy) и сил, действующих на атомы ($f_i < 0.5$ mRy/a.u.), для кристаллической структуры Be_2SiO_4 (группа симметрии $R\bar{3}$)

Таблица 1. Равновесные параметры кристаллической решетки Be_2SiO_4 ($a = 12.621$ Å, $c = 8.312$ Å, группа симметрии $R\bar{3}$) и их позиции в кристаллографических координатах (гексагональное представление)

Атом		Позиции атомов		
		x	y	z
Si	$6f$	0.4618	0.2337	0.0548
Be1	$6f$	0.3903	0.7042	0.5684
Be2	$6f$	0.1274	0.8977	0.7217
O1	$6f$	0.2505	0.9156	0.5840
O2	$6f$	0.2937	0.9955	0.9625
O3	$6f$	0.3751	0.6708	0.7052
O4	$6f$	0.9593	0.6625	0.6285

оптимизировались как параметры кристаллической решетки, так и позиции атомов. Зонная структура, полная и парциальные плотности состояний (DOS) данного кристалла были получены как с учетом спин-орбитального (SO) взаимодействия, так и без него. Учет SO весьма важен для расчета эффективных масс дырок, когда спин-орбитальное взаимодействие оказывает сильное влияние на кривизну дисперсионных кривых. Вычисленные параметры кристаллических решеток и позиции атомов хорошо согласуются с экспериментальными результатами [14] (табл. 1). Для оптимизированной геометрии кристаллической структуры по методике [15,16] моделировались рентгеновские $\text{Si } L_{2,3}$ -, $\text{Be } K_\alpha$ - и $\text{O } K_\alpha$ -эмиссионные и абсорбционные спектры. Данная методология позволяет учитывать в расчете абсорбционных спектров возбужденные состояния через найденную самосогласованную электронную плотность основного состояния кристалла.

На рис. 2 представлены полная и парциальные плотности состояний Be_2SiO_4 . Расчеты показывают, что учет SO -взаимодействий почти не оказывает влияния на структуру и позиции энергетических полос как в валентной зоне (ВЗ), так и в зоне проводимости Be_2SiO_4 . ВЗ состоит из двух подзон. Одна из них расположена в интервале от -6.15 eV до уровня Ферми ($E_F = 0$ eV). В этой подзоне доминируют связывающие $\text{O } 2p$ -состояния с небольшими примесями $\text{Si } 3p$ -, $\text{Be } 2s$ - и $\text{Be } 2p$ -состояний. Стоит отметить, что участок этой подзоны, расположенный непосредственно около уровня Ферми, состоит почти полностью из $\text{O } 2p$ -состояний. В то же время структура низкоэнергетического края этой подзоны более сложна. В ней кроме связывающих $\text{O } 2p$ -состояний располагаются $\text{Si } 3p$ -, $\text{Be } 2s$ - и $\text{Be } 2p$ -состояния, каждое из которых вносит вклад около 3% в величину полной плотности состояний этого края подзоны. Вторая подзона ВЗ (шириной ~ 0.85 eV) отличается очень малой дисперсией (рис. 3). В этой полосе так же доминируют $\text{O } 2p$ -состояния, но со значительными ($\sim 8\%$) примесями $\text{Si } 3s$ -состояний. Эти две подзоны ВЗ разделены квазизапрещенной щелью ~ 0.44 eV.

Расчетное значение ширины запрещенной зоны (непрямой переход Λ ($K-\Gamma$)- Γ (рис. 3)) составля-

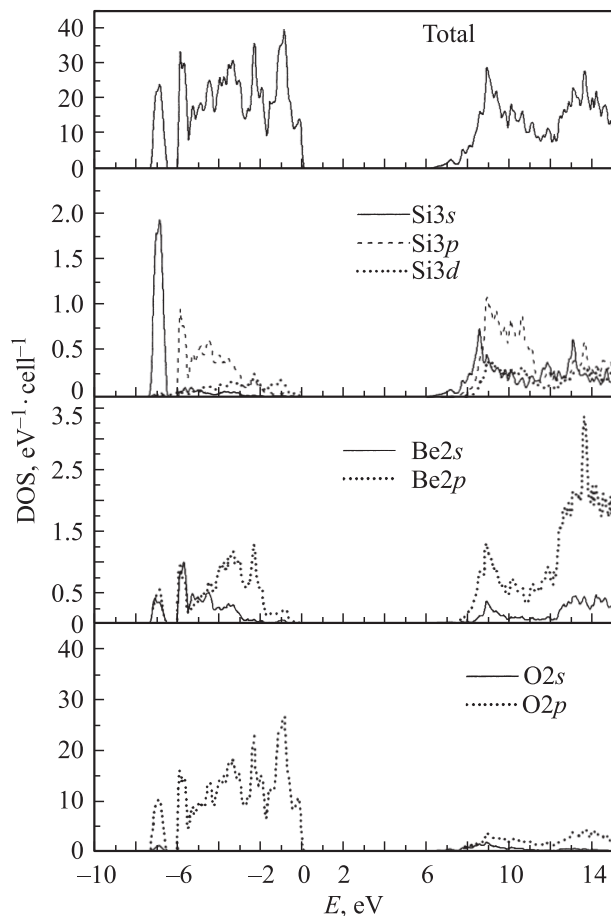


Рис. 2. Полные (вверху) и парциальные плотности состояний Be_2SiO_4 .

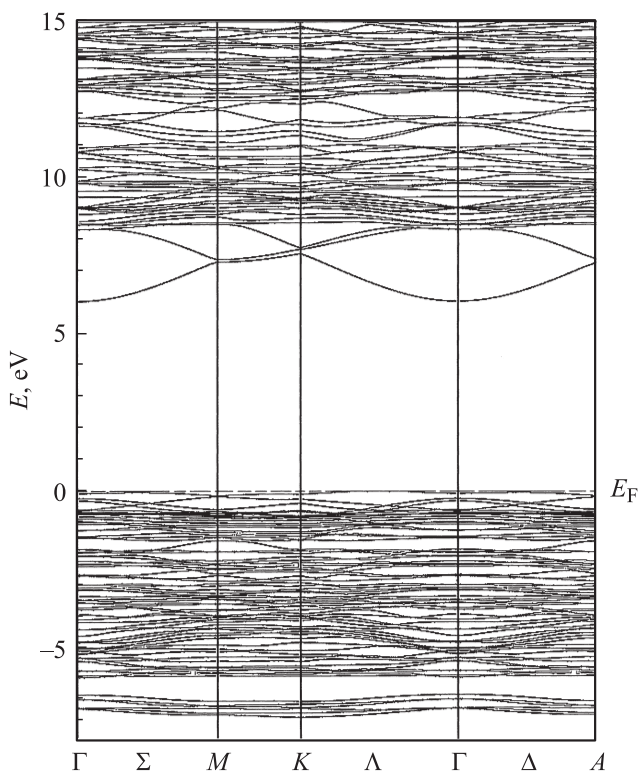


Рис. 3. Зонная структура Be_2SiO_4 .

ет 6.007 eV (без учета SO -взаимодействия) и 6.061 eV (с учетом SO -взаимодействия), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. далее). Нижний край зоны проводимости имеет значительную дисперсию. Парциальный состав дна зоны проводимости приведен в табл. 2.

Таблица 2. Структура дна зоны проводимости в окрестности точки Γ

Состояние	Состав, %
Si 3s	9.97
Si 3p	0.32
Si 3d	0.07
Be 2s	7.30
Be 2p	0.58
O 2s	67.54
O 2p	14.22

Как следует из представленных результатов, основной вклад в окрестности точки Γ дна зоны проводимости вносят $O 2s$ - и $O 2p$ -состояния. Следует отметить, что разница между непрямым переходом (точки $\Lambda-\Gamma$) и прямым (точка Γ) мала: 0.066 eV для расчетов без SO -эффектов и 0.022 eV с их учетом. Поскольку расчеты выполнялись для основного состояния при $T = 0$ K, в реальных условиях должно иметь место температурное размытие верхнего края ВЗ и, следовательно, высока вероятность экспериментального наблюдения прямого перехода в точке Γ .

Результаты анализа энергетической структуры кристалла Be_2SiO_4 позволяют предположить, что при переносе заряда между состояниями кислорода в точке Γ зоны Бриллюэна могут возникать экситонные состояния. Для этого необходимо проанализировать подвижность элементарных электронных возбуждений. Данной проблематике посвящено достаточное количество работ, в которых приводятся значения эффективных масс электронов и дырок в полупроводниках (см., например, [17,18]). Тензор эффективных масс электронов (дырок) может быть записан в виде

$$\frac{1}{m^*(k)_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}, \quad (1)$$

где m^* — эффективная масса носителя, k — волновой вектор, \hbar — постоянная Планка. Параболическая аппроксимация дисперсионных кривых как дна зоны проводимости (для электронов), так и верхнего края ВЗ (для дырок) позволяют сделать оценку эффективных масс носителей. Для гексагональной симметрии составляющие тензора эффективных масс носителей в точке Γ могут быть представлены как поперечная (m_{\perp}) и продольная (m_{\parallel}) компоненты — по основным кристаллографическим направлениям. Для эффективной массы дырок имеется только одна компонента тензора эффективной массы (окрестность точки Λ вдоль на-

Таблица 3. Значения эффективных масс электронов и дырок (в единицах массы электрона) для Be_2SiO_4

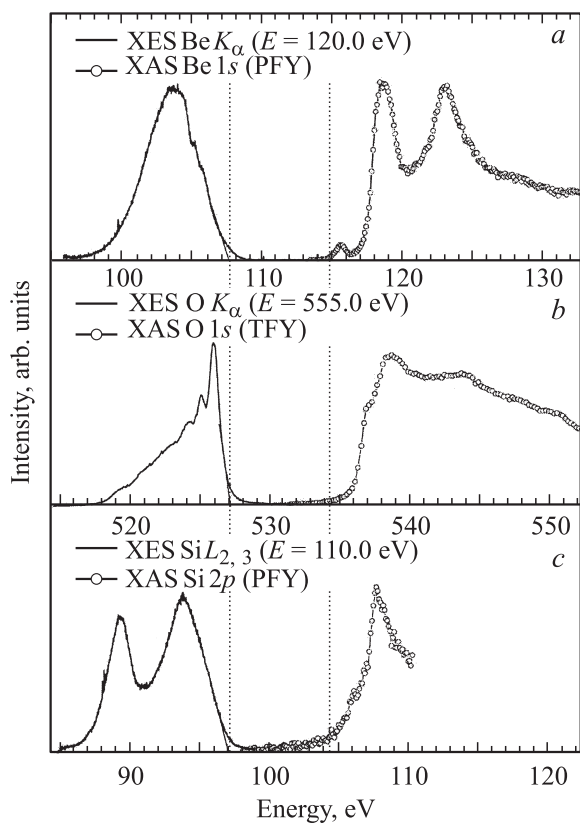
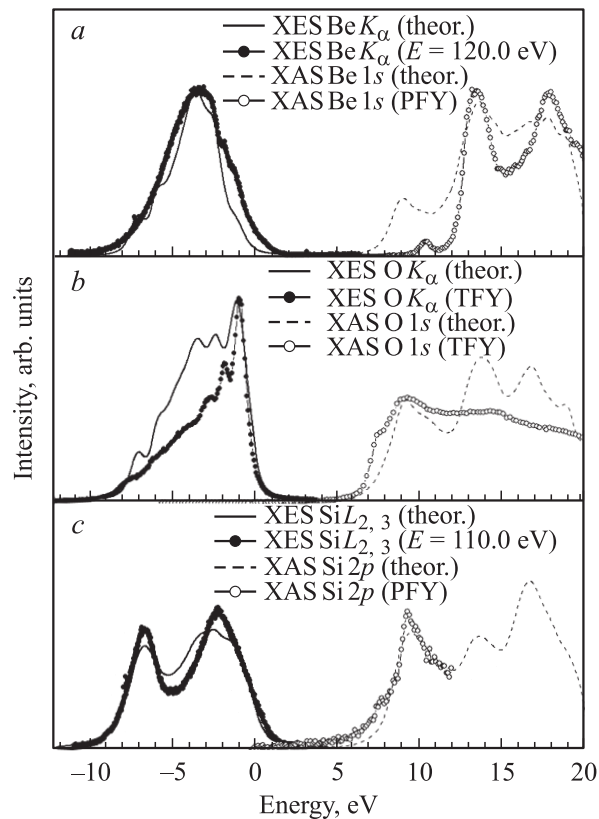
Компонента тензора масс	Эффективная масса электрона		Эффективная масса дырки	
	без учета SO -взаимодействия	с учетом SO -взаимодействия	без учета SO -взаимодействия	с учетом SO -взаимодействия
m_{\parallel}	0.51	0.51	3.75	2.80
m_{\perp}	0.52	0.52		

правления K - Γ (рис. 3)). Численные значения этих компонент приведены в табл. 3.

Значения эффективных масс электронов и дырок для Be_2SiO_4 хорошо согласуются с эффективными массами для SiO_2 ($m = 0.5$ — для электрона, $m = 3-10$ — для дырки) [19,20]. На основании этого факта можно утверждать, что особенности электронно-оптических процессов в Be_2SiO_4 будут подобны соответствующим явлениям в SiO_2 , т.е. в значительной степени будут определяться динамическими свойствами дырок.

4. Рентгеновские спектры

Результаты измерений $\text{Be } K$ -, $\text{O } K$ - и $\text{Si } L$ -эмиссионных и абсорбционных спектров соединения Be_2SiO_4 показаны на рис. 4, *a-c*. Приведенные спектры дают информацию о распределении локальных парциальных плот-

**Рис. 4.** Рентгеновские эмиссионные (XES) и абсорбционные (XAS) спектры Be_2SiO_4 .**Рис. 5.** Экспериментальные и теоретические рентгеновские эмиссионные (XES) и абсорбционные (XAS) спектры Be_2SiO_4 .

ностей состояний в ВЗ и зоне проводимости. В случае рентгеновских K -спектров эмиссии и поглощения для бериллия и кислорода, которые возникают при возбуждении электрона с $1s$ -осовного уровня в зоне проводимости, из указанных спектров (в силу дипольных правил отбора) можно получить информацию о распределении $\text{Be } 2p$ - и $\text{O } 2p$ -плотности состояний, в то время как L -эмиссионные и абсорбционные спектры кремния позволяют исследовать распределение $\text{Si } 3s3d$ -состояний. Таким образом, комбинация $\text{Be } K$ -, $\text{O } K$ - и $\text{Si } L$ -эмиссионных и абсорбционных спектров дает возможность получить полную картину электронной структуры соединения Be_2SiO_4 .

$\text{Be } K$ -, $\text{O } K$ - и $\text{Si } L$ -эмиссионные и абсорбционные спектры сопоставлялись с Be_2SiO_4 по вершине ВЗ. При этом спектры начала рентгеновского поглощения отстоят от конца рентгеновской эмиссии примерно на 6.5–7.0 eV, что соответствует рассчитанной нами ширине запре-

щенной зоны и свидетельствует в пользу корректности принятой процедуры сопоставления спектров различных компонентов в соединении Be_2SiO_4 . Из сопоставленных таким образом спектров следует, что в вершине ВЗ указанного соединения доминируют $\text{O } 2p$ -состояния с небольшим вкладом $\text{Be } 2p$ - и $\text{Si } 3s$ -состояний. Из сходной структуры и энергетического положения $\text{Si } L$ - и $\text{O } K$ -абсорбционных спектров можно также сделать вывод о сильной гибридизации $\text{Si } 3s$ - и $\text{O } 2p$ -состояний в полосе проводимости.

На рис. 5, *a-c* приведено сопоставление экспериментальных и теоретических рентгеновских спектров Be_2SiO_4 . Необходимо отметить, что расчетные спектры показывают удовлетворительное согласие с экспериментом и хорошо воспроизводят на качественном уровне не только форму, но и энергетическое положение экспериментальных рентгеновских спектров.

5. Заключение

Исходя из изложенных результатов можно сделать следующие выводы.

1) Впервые *ab initio* полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн рассчитаны энергетическая зонная структура и парциальные плотности состояний идеального кристалла Be_2SiO_4 . Результаты расчетов свидетельствуют о том, что вершина ВЗ и дно зоны проводимости Be_2SiO_4 формируются преимущественно состояниями атомов кислорода. Минимальная ширина энергетической щели должна соответствовать точке Γ зоны Бриллюэна.

2) Методами рентгеновской абсорбционной и эмиссионной спектроскопии исследовано энергетическое строение кристалла фенакита. Согласно экспериментальным данным и теоретическим расчетам, определяющий вклад в вершину ВЗ Be_2SiO_4 вносят $\text{O } 2p$ -состояния. В центре ВЗ сконцентрированы $\text{Si } 3s$ - и $\text{O } 2p$ -состояния, которые формируют сильные $\text{Si}-\text{O}$ -связи. Полоса проводимости характеризуется сильно гибридизованными $\text{Si } 3s$ - и $\text{O } 2p$ -состояниями.

3) Результаты исследования энергетической структуры позволяют предполагать существование Γ -экситонов в кристаллах Be_2SiO_4 . Оценка эффективных масс носителей заряда вблизи границ разрешенных энергетических зон дает значения $m^* \sim 0.5m_e$ и $\sim 3.0m_e$ для электронов и дырок соответственно.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Ф. Зацепину за обсуждение полученных результатов и предоставление образцов Be_2SiO_4 для исследования.

Список литературы

- [1] У. Брегг, Г. Кларингбулл. Кристаллографическая структура минералов. Мир, М. (1967). 390 с.
- [2] X. Bu, T.E. Gier, G.D. Stucky. Acta Cryst. C **52**, 1601 (1996).
- [3] Т.Ф. Веремейчик, Е.В. Жариков, К.А. Субботин. Кристаллография **48**, 1042 (2003).
- [4] Y. Hao, Y. Wang. J. Lumin. **122–123**, 1006 (2007).
- [5] L. El Mir, A. Amlouk, C. Barthou, S. Alaya. Physica B **388**, 412 (2007).
- [6] В.С. Кортгов, И.Н. Шабанова, А.Ф. Зацепин, С.Ф. Ломаева, В.И. Ушкова, В.Я. Баянкин. Поверхность. Физика, химия, механика **2**, 110 (1983).
- [7] V.S. Kortov, A.F. Zatsepin, V.I. Ushkova. Phys. Chem. Miner. **12**, 114 (1985).
- [8] А.Ф. Зацепин, В.И. Ушкова, В.А. Калентьев. Поверхность. Физика, химия, механика **6**, 100 (1990).
- [9] Л.А. Благинина, А.Ф. Зацепин, А.И. Кухаренко, В.А. Пустоваров, Ю.Н. Новоселов, С.О. Чолах, В.Ю. Яковлев. Изв. вузов. Физика. Приложение С **10**, 378 (2006).
- [10] А.Ф. Зацепин, Л.А. Благинина, А.И. Кухаренко, В.А. Пустоваров, С.О. Чолах. ФТТ **49**, 798 (2007).
- [11] J.J. Jia, T.A. Callcott, J. Yurkas, A.W. Ellis, F.J. Himpsel, M.G. Samant, J. Stöhr, D.L. Ederer, J.A. Carlisle, E.A. Hudson, L.J. Terminello, D.K. Shuh, R.C.C. Perera. Rev. Sci. Instrum. **66**, 1394 (1995).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen. WIEN2k. An Augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Tech. Univ. Wien (2001).
- [13] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [14] J.W. Downs, G.V. Gibbs. Am. Mineralog. **72**, 769 (1987).
- [15] K. Schwarz, A. Neckel. Phys. Chem. Chem. Phys. **79**, 1071 (1975).
- [16] K. Schwarz, E. Wimmer. J. Phys. F: Metal Phys. **10**, 1001 (1980).
- [17] И.М. Цидильковский. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика. Наука, М. (1972). 640 с.
- [18] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводника. Наука, М. (1977). 672 с.
- [19] J.R. Chelikowsky, M. Schluter. Phys. Rev. B **15**, 4020 (1977).
- [20] А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров. Электроника слоев SiO_2 на кремнии. Изд-во ЛГУ, Л. (1988). 302 с.