

Электронная структура кристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Кластерные расчеты и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

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

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

*Институт монокристаллов Сибирского отделения Российской академии наук,
630058 Новосибирск, Россия

E-mail: kay@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 17 июня 1998 г.)

Приведены результаты исследования электронной структуры кристаллов тетрабората лития с использованием экспериментальных (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и теоретических (квантово-химическое моделирование) методов. Экспериментальный спектр состояний валентной зоны кристалла расположен в области 2–15 eV ниже уровня Ферми и обусловлен главным образом боро-кислородными группами (B_4O_9). Квантово-химические расчеты проводились самосогласованно в рамках стандартного варианта метода рассеянных волн в модели кластера, внедренного в решетку точечных зарядов. Данные, полученные по парциальному вкладу модельных плотностей в одноэлектронный спектр кластера $[\text{B}_4\text{O}_9]^6$ позволяют интерпретировать тонкую структуру экспериментального спектра состояний валентной зоны.

Тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ТБЛ) обладает комплексом практически важных физических свойств и находит широкое применение в различных областях науки и техники. Так, например, он является перспективным материалом для пьезотехники, акустоэлектроники [1] и нелинейной оптики [2]. Кроме того, кристаллы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, активированные Mn или Cu, широко используются в качестве тканеэквивалентных термoluminesцентных дозиметров [3]. Их несомненными достоинствами являются высокая радиационно-оптическая устойчивость, широкая полоса прозрачности и механическая прочность. Исследования электронной структуры ТБЛ являются актуальной и практически значимой задачей, поскольку до сих пор нет полной ясности в понимании фундаментальных свойств ТБЛ, обуславливающих особенности процессов диссипации энергии возбуждения, нелинейно-оптических явлений. В настоящее время существуют лишь единичные работы по электронной структуре тетрабората лития [4].

Цель данной работы состоит в изучении электронного строения кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с использованием экспериментальных (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия — РФЭС) и теоретических (квантово-химическое моделирование) методов.

1. Объекты и методы исследования

Кристаллы $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ выращивались из стехиометрического расплава методом Чохральского из платиновых тиглей объемом до 200 см³. После перекристаллизованного реактива $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ марки "ч" и необходимой выдержки температура снижалась до точки плавления 917°C. Выращивание проводилось на затравочные кристаллы различной ориентации при скорости вытягивания до 3 mm/day и скорости вращения порядка 20 rev/min. При времени роста в 15 дней типичные размеры по-

лученных кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ составляли: диаметр — 35 × 40 mm, вес — до 70 g. РФЭС исследования образцов со свежим сколом проводились на спектрометре ESCALAB МК II с использованием немонохроматического $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ -источника. Вакуум в камере анализатора поддерживался на уровне 10⁻⁸ Pa. Точность определения энергии связи составила ±0.1 eV. Электрическую зарядку поверхности образцов оценивали по линии $\text{C}1s$ (284.6 eV).

Квантово-химические расчеты проводились самосогласованно в рамках стандартного варианта метода рассеянных волн [5] в модели кластера, внедренного в решетку точечных зарядов [6]. При этом построение кулоновского потенциала внедрения осуществлялось с учетом трансляционной инвариантности всего кристалла. Обменный потенциал выбирался в локальном виде в соответствии с плотностью обменно-корреляционной энергии, предложенной в работе [7]. Радиусы "muffin-tin" сфер касались друг друга, а выбор внешней сферы осуществлялся из условия касания "muffin-tin" сфер периферийных ионов кластера. Поскольку нас интересовали только заполненные состояния, локализирующий потенциал выбирался в виде потенциала "сферы Ватсона", заряд которой был равен по величине и противоположен заряду кластера. В парциально-волновом разложении учитывались гармоники до $L = 1$ для внутренних ионов кластера и $L = 4$ для внешней сферы.

Кристаллы тетрабората лития относятся к пространственной группе $I4_1cd$ и имеют 104 атома в элементарной ячейке. Основным кристаллическим мотивом ТБЛ являются боро-кислородные комплексы (B_4O_9), состоящие из двух плоских тригональных (BO_3) и двух тетраэдрических (BO_4) групп, атомы лития локализованы в междоузлиях [8].

Дискуссионным моментом кластерной модели является выбор кластера. В качестве фрагмента, моделирующего идеальный кристалл, была выбрана анионная

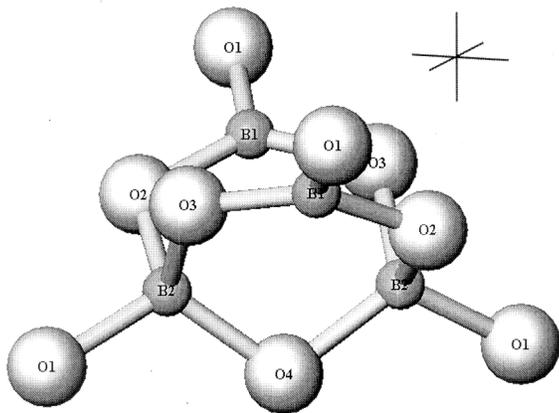


Рис. 1. Основной кристаллографический мотив кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — боро-кислородный комплекс (B_4O_9).

группа $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ (рис. 1), начало координат выбиралось на атоме O(4). Моделируемый кластер имел локальную симметрию C_1 . Ранее нами были получены удовлетворительные результаты при проведении расчетов низкосимметричных кластеров [9] в оксидных кристаллах, что являлось методическим основанием применения кластерной модели в данном случае. В работе [10] показано, что литий в кристаллах, подобных ТБЛ, играет роль стабилизатора каркасной структуры кристалла и его вклад в формирование валентной зоны (ВЗ) кристалла не существен. В силу этого выбор кластера $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ для описания структуры верхней части валентной зоны (ВЗ) можно считать оправданным.

2. Результаты и выводы

На рис. 2, *a* представлен РФЭС-спектр кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, состоящий из двух подзон. Полоса, имеющая три характерных пика и лежащая в области 2–15 eV ниже уровня Ферми E_f , соответствует состояниям ВЗ кристалла. Пик в области 25 eV ниже E_f соответствует квазиостовным состояниям $\text{O}2s$. Нами были также получены значения для энергий связи остовных уровней — 55.7, 192.4 и 531.8 eV для $\text{Li}1s$, $\text{B}1s$ и $\text{O}1s$ соответственно. РФЭС-исследования приповерхностного слоя ТБЛ (3–5 nm), в том числе с применением ионной очистки поверхностного слоя, показали, что элементный состав, найденный из соотношения остовных линий с учетом сечений фотоионизации, совпадает с формульным. Из анализа данных по элементному составу и по энергиям связи остовных уровней [11] можно сделать вывод об отсутствии в приповерхностном слое соединений неструктурного характера.

Проанализируем результаты расчета одноэлектронных энергий молекулярных орбиталей кластера $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ в сопоставлении с полученными нами РФЭС-данными (рис. 2, *a*). На рис. 2, *b–e* представлены полные и парциальные модельные плотности состояний кластера

$[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ (результаты представлены с учетом гауссовой модификации ширины линий). Наблюдается удовлетворительное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными как по форме линий, так и по энергетическому положению. Отдельно проанализируем полосу РФЭС-спектра в энергетическом диапазоне 2–15 eV ниже E_f , относящуюся к ВЗ идеального кристалла (рис. 2, *a*, пики А, В и С). Анализ проведем в сопоставлении с парциальными вкладами в результирующий одноэлектронный спектр состояний ВЗ для кластера $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ (рис. 2, *c–e*). Сложная форма плотности состояний кластерного расчета обусловлена

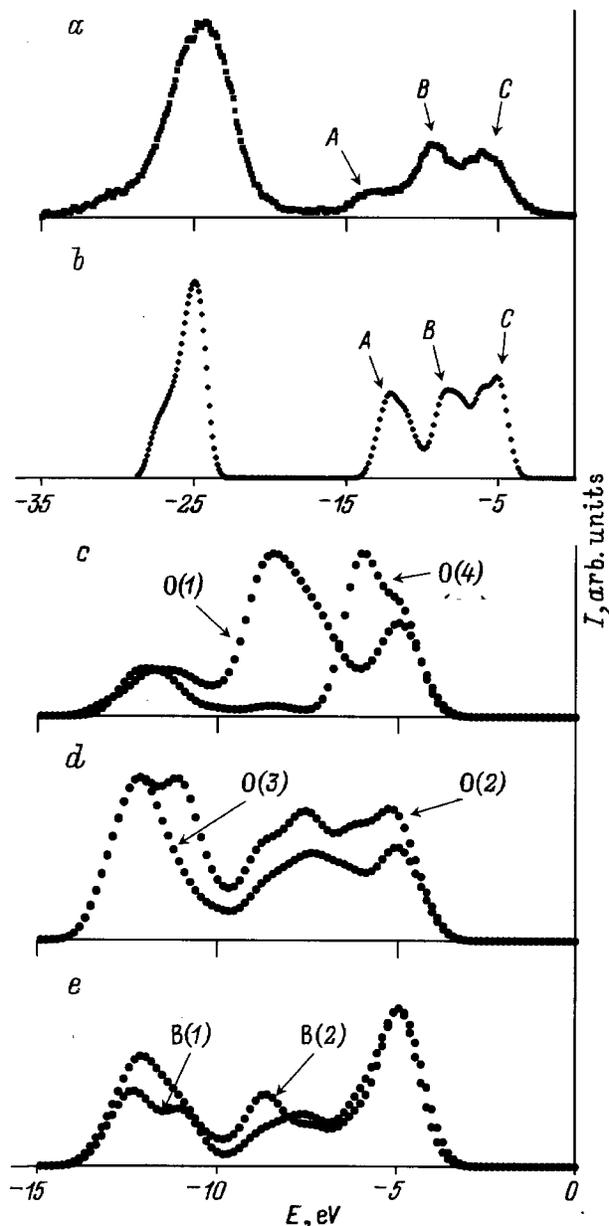


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (*a*), модельные плотности одноэлектронных состояний кластера $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ (*b*), атомов O(1) и O(4) (*c*), атомов O(2) и O(3) (*d*), атомов B(1) и B(2) (*e*).

существованием различных типов кислородных связей ($2p$ молекулярные орбитали π - и σ -типа, связывающие и антисвязывающие), образующихся при различных угловых зависимостях волновых функций кластера $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ и неэквивалентностью атомов кислорода в кластере (четыре неэквивалентные позиции). По-видимому, в кристалле наличие нескольких пиков в РФЭС-спектре состояний ВЗ может объясняться как кристаллографической, так и специфической кристаллохимической ролью различных кислородов при формировании каркасной структуры кристалла в целом [10]. В комплексе (B_4O_9) атомы кислорода $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ соединяют каждый $\text{B}(1)$ -треугольник с двумя $\text{B}(2)$ -тетраэдрами, которые имеют общий атом $\text{O}(4)$. Структурные комплексы образуют каркасную структуру посредством обобщения атомов $\text{O}(1)$. Согласно данным, приведенным на рис. 2, d , атомы $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ имеют схожие парциальные плотности состояний и вносят существенный вклад в формирование пика A валентной зоны (рис. 2, a, b). Парциальные плотности состояний, представленные на рис. 2, c , свидетельствуют о существенном вкладе атомов $\text{O}(1)$ в формирование пика B , а атомов $\text{O}(4)$ — пика C валентной зоны. Следует также отметить, что, согласно нашим данным, атомы бора вносят лишь незначительный вклад в формирование ВЗ-кристалла.

Таким образом, проведенные комплексные экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры кристаллов тетрабората лития позволяют сделать следующие выводы.

1) Рентгеновский фотоэлектронный спектр ВЗ-кристалла ТБЛ расположен в области 2–15 eV ниже уровня Ферми и обусловлен главным образом борокислородными группами (B_4O_9). РФЭС-исследования показали, что в приповерхностном слое отсутствуют соединения неструктурного характера, элементный состав совпадает с формульным. Полученные РФЭС-спектры отражают электронную структуру самого монокристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

2) Проведенные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными РФЭС-исследований, что позволяет сделать вывод о корректности кластерных моделей, основанных на приближении функционала локальной плотности, при теоретических исследованиях электронной структуры данного кристалла.

3) Данные, полученные по парциальному вкладу модельных плотностей в одноэлектронный спектр кластера $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$, позволяют интерпретировать тонкую структуру экспериментального спектра состояний ВЗ, в частности сделать вывод о существенно различных вкладах в плотность состояний кристалла от анионов со специфической кристаллохимической ролью в формировании каркасной структуры кристалла в целом.

Данная работа выполнена при поддержке программы INCO COPERNICUS (грант IC15CT960721) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований 98-03-33195а.

Авторы признательны М.В. Кузнецову и О.И. Яковлевой за помощь в работе.

Список литературы

- [1] A.S. Bhalla, L.E. Cross, R.W. Whatmore. *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, *Suppl.* 24–2, 727 (1985).
- [2] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 26, 3492 (1997).
- [3] *Thermoluminescent Materials* / Ed. D.R. Vij. PTR Prentice-Hall, Inc. (1993). 452 p.
- [4] Я.В. Бурак, Я.О. Довгий, И.В. Китык. *ФТТ* **31**, 9, 275 (1989).
- [5] K.H. Johnson. *Adv. Quant. Chem.* **7**, 143 (1973).
- [6] А.Б. Соболев, А.Ю. Кузнецов, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. *ФТТ* **36**, 5, 1517 (1994).
- [7] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.* **58**, 8, 1200 (1980).
- [8] С.В. Радаев, Л.А. Мурадян, Л.Ф. Малахова, Я.В. Бурак, В.И. Симонов. *Кристаллография* **34**, 6, 1400 (1989).
- [9] A.Yu. Kuznetsov, A.B. Sobolev, A.N. Varaksin, O.A. Keda. *Phys. Stat. Sol. (b)* **204**, 701 (1997).
- [10] R.H. French, J.W. Ling, F.S. Ohuchi, C.T. Chen. *Phys. Rev.* **B44**, 16, 8496 (1991).
- [11] В.И. Нефедов. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. Химия, М. (1984). 256 с.