

УДК 544.225:544.18

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СИЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ СЕМЕЙСТВА ПЕРОВСКИТА

Осипенко¹ И.А., Снежков² В.И.

¹ *Ростовский институт сервиса ЮРГУЭС*

² *Ростовский государственный строительный университет*

В статье анализируется электронное строение оксидов семейства перовскита типа $AB_{1/2}B'_{1/2}O_3$ методом сильной связи. В качестве подтверждения правильности выбора модели проведен расчет электронного строения кристалла $BaYb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ в упорядоченной фазе. Теоретические результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными по измерению электропроводности и фотопроводимости в кристаллах тройных оксидов семейства перовскита. бс., 2 илюст.

В начале и середине 20 века большое внимание уделялось исследованию свойств оксидов семейства перовскита (ОСП), имеющих элементарную ячейку типа ABO_3 , где А – щелочной или щелочно-земельный элемент, В – переходной элемент. Кристаллы или керамики данного типа имеют уникальные диэлектрические, пьезоэлектрические, пироэлектрические, электрооптические и другие свойства, которые позволяют найти применение данных кристаллов и керамик в различных электронных и оптических устройствах. Синтезирование Смоленским и др. в 1958 и 1959 году тройных ОСП со структурой $AB_{1/3}B'_{2/3}O_3$ и $AB_{1/2}B'_{1/2}O_3$, где В – переходной элемент, а В' – другой переходной элемент, положило начало исследованию этих керамик и кристаллов. Как показали исследования, они имеют некоторые новые интересные свойства, которые интересны для практического применения в технике. Так, например, всем хорошо известно, что электроемкость конденсатора прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости материала размещенного между электродами конденсатора. У титаната бария ($BaTiO_3$) значение диэлектрической проницаемости порядка 15000, что значительно больше значения диэлектрической проницаемости у обычных керамик или полимерных материалов которые ранее использовались в конденсаторах. Использование в качестве прослойки между электродами конденсатора титаната бария позволяет значительно сократить размеры конденсаторов и увеличить их емкость. В то же время у магний-ниобата свинца ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) максимальное значение диэлектрической проницаемости составляет 25000, кроме того, у магний-ниобата свинца диэлектрическая проницаемость имеет менее ярко выраженную зависимость от температуры и час-

тоты переменного электрического поля по сравнению с титанатом бария. Соответственно, использование магний-ниобата свинца вместо титаната бария позволяет улучшить рабочие характеристики конденсаторов и уменьшить их размеры. В настоящее время очень большое внимание привлечено к использованию в различных электронных и электрооптических устройствах сегнетоэлектрических тонких пленок. Например, весьма перспективным направлением использование данных пленок на основе тройных ОСП при создании сегнетоэлектрических произвольного доступа модулей памяти (FRAM's), конденсаторов. Использование тонких пленок на основе $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$ для создания световодов, использование пленок на основе $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$ для создания оптической памяти, в производстве дисплеев, тонких пленок на основе $PbTiO_3$, $(Pb,La)TiO_3$ и $Pb(Zr,Ti)O_3$ для создания пироэлектрических чувствительных температурных детекторов. Таким образом, как видно, тройные ОСП могут использоваться при производстве самых разнообразных электронных и оптических устройств и приборов, благодаря их уникальным свойствам. Знание электронной структуры материала позволяет определить и спрогнозировать физические свойства керамики и кристаллов созданной из данного материала [1,2]. Ранее нами было проведено исследование электронной структуры тройных оксидов семейства перовскита [5].

В этой работе в рамках простой модели была определена зависимость ширины запрещенной зоны от разности $\epsilon_B - \epsilon_O$ для керамик в упорядоченной фазе и кристаллов со структурой типа $AB_{1/3}B'_{2/3}O_3$ и $AB_{1/2}B'_{1/2}O_3$.

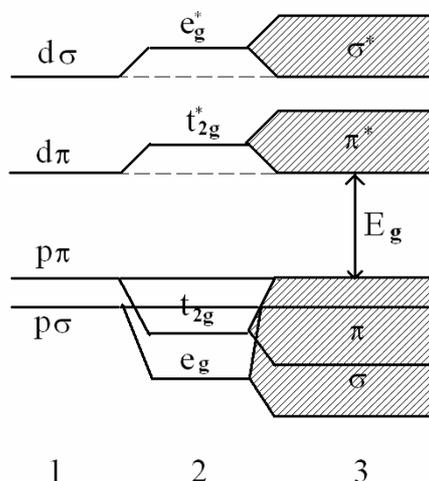


Рисунок 1. Электронное строение кубических ОСП типа ABO_3

- 1) энергии атомных уровней
- 2) уровни энергии в кластере BO_6
- 3) энергетические зоны в кристалле ОСП типа ABO_3

Как видно из рисунка 1 ширина запрещенной зоны увеличивается с увеличением разности $\epsilon_B - \epsilon_O$ и видно, что ширина запрещенной зоны в тройных ОСП больше чем, в ОСП типа ABO_3 с тем же самым атомом В. Результаты данной работы были получены в рамках простой модели [6], созданной Вольфрамом и Эллиалтиоглу. Эта модель – простая модель сильной связи, в которой используется базис из четырнадцати атомных орбиталей на элементарную ячейку для кубических ОСП с химической формулой ABO_3 . Это пять d-орбиталей переходного элемента В и девять 2p-орбиталей трех ионов кислорода.

Предполагается, что состояния щелочного или щелочноземельного атома А имеют энергию, значительно большую энергии состояний атомов В и О и практически не принимают участия в формировании валентной полосы и полосы проводимости. Таким образом, ион А является просто донором электронов для подрешетки BO_3 .

d-уровни иона В в октаэдрическом окружении атомов кислорода расщепляются на t_{2g} и e_g уровни, а p-уровни атомов кислорода в аксиальном окружении атомов атомов В – на $p\pi$ и $p\sigma$ уровни.

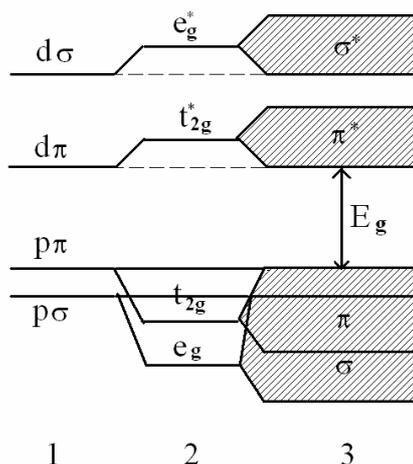


Рисунок 2 (а). Электронное строение кубических ОСП типа ABO_3

- 1) энергии атомных уровней
- 2) уровни энергии в кластере BO_6
- 3) энергетические зоны в кристалле ОСП типа ABO_3

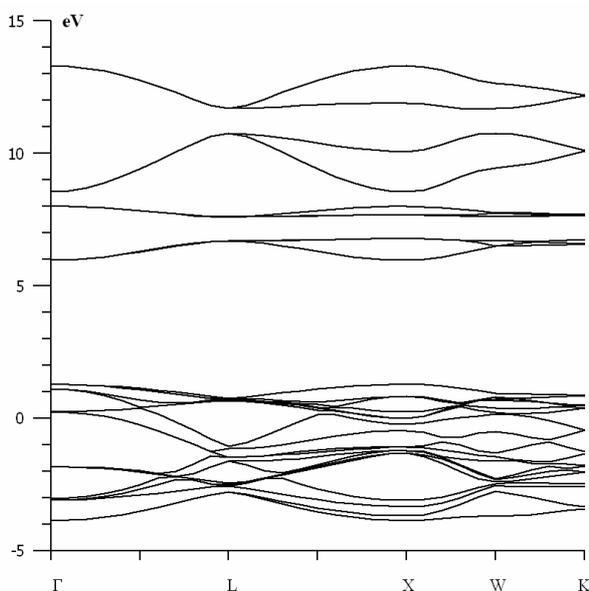


Рисунок 2 (б). Электронное строение кристалла в $aYb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

Три d-орбитали t_{2g} -симметрии (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) взаимодействуют с р π -орбиталями кислорода формируя π -зоны: по три эквивалентных зоны проводимости, валентных зоны и несвязующих уровня, лежащих у потолка валентной зоны. Две d-орбитали e_g -симметрии взаимодействуют с тремя р σ -орбиталями, образуя по две неэквивалентные σ -зоны проводимости, две валентные зоны и один несвязующий уровень, лежащий у потолка валентной зоны. Это даёт возможность электронный гамильтониан факторизовать на π и σ -блоки [6]. Из анализа аналитических результатов модели Вольфрама и выполненных ранее расчетов [3,4] найдено, что σ -зоны проводимости расположены существенно выше по энергиям, чем π -зоны проводимости.

Вершина валентной зоны формируется из несвязующих уровней. Эти состояния конструируются только из 2p-орбиталей. Таким образом, в этой схеме наименьшая энергия возбуждения электронов (т.е. ширина запрещенной зоны) полагается равной разнице между 2p - несвязующими состояниями, расположенными на вершине валентной зоны, и π -зоной проводимости.

На рисунке 2 нарисована качественная схема электронной структуры ABO_3 перовскитов. Электронная структура этой подрешётки представлена двумя группами π и σ -зон разделенных запрещенной зоной. Заполненные валентные зоны лежат под запрещенной зоной в то время, как пустые зоны проводимости выше зоны.

Точный теоретический анализ расчётов зонной структуры [6] показал, что дисперсия энергии в π -зонах может быть интерполирована моделью сильной связи с достаточной достоверно-

стью, если включить в расчёт только р $d\pi$ -взаимодействия между B ионами и окружающими его ионами кислорода. d-d взаимодействием можно пренебречь, в то время как р-р взаимодействие важно только для описания дисперсии в 2p несвязующих зонах и может быть учтено в гамильтониане, как возмущение и приводит лишь к уширению несвязующих уровней у вершины валентной зоны [6]. Взаимодействие между 2sO-орбиталями и dB-состояниями смещает σ -зоны к большей энергии, но не влияет на π -зоны.

В рамках данной модели и были получены результаты в работе [5] (см. рис.1). Действительно, данная модель даёт довольно точную картину электронного строения ОСП типа ABO_3 в наиболее важной части, определении ширины запрещенной зоны. Однако можно ли применять данную модель и к тройным ОСП для определения у этих кристаллов ширины запрещенной зоны? Нет, никаких оснований полагать, что её нельзя использовать, но так же нельзя привести веских аргументов и в пользу того, что ею можно пользоваться.

Для ответа на этот вопрос нами был проведен расчет электронной структуры тройных ОСП с помощью метода сильной связи, в котором используется базис из 28 атомных орбиталей на элементарную ячейку. Это десять d-орбиталей переходного элемента B и B' и восемнадцать 2p-орбиталей шести ионов кислорода.

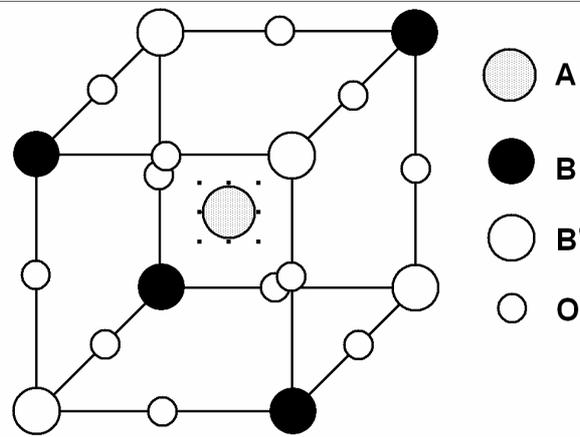


Рисунок 3. Упорядоченная фаза кристалла в $aYb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

Волновая функция в методе сильной связи представляется в виде суперпозиции атомных волновых функций:

$$j_k^t(r) = N^{-1/2} \sum_n \exp(ikR^{(n)}) \sum_{aj} C_{kja} c_a^j(r - R^{(n)} - d^{(j)}) \quad (1)$$

где t – номер зоны; k – квазиимпульс электрона; $R^{(n)}$, $d^{(j)}$ – радиус-вектор n -ой ячейки и j -го атома в ячейке соответственно; N – число ячеек в основной области кристалла; $\alpha = (nlm)$ – набор квантовых чисел атомного состояния c_a^j – ортогонализированные волновые функции атомов.

Энергию электронов можно разбить на две части – одночастичную и двухчастичную. Одночастичная часть энергии имеет вид:

$$(\Phi, h\Phi) = \sum_{ja} [Q_{ja} h_{ja,ja} + \frac{1}{\Omega} \sum_{ts} \sum_{ib} \int d^3k C_{kja}^{t*} C_{kib}^t h_{ja,ib}(k) f_{kts}] \quad (2)$$

где

$$h_{ja,ib}(k) = \sum_n \exp(ikR^{(n)}) (0ja | h | nib), \quad (3)$$

$$Q_{ja} = \frac{1}{\Omega} \sum_{ts} \int_{\Omega} d^3k |C_{kja}^t|^2 f_{kts};$$

W – объем зоны Бриллюэна; f_{kts} – число заполнения электронного состояния с номером τ и с проекцией спинового момента σ , равное единице или нулю в зависимости от того, заполнено это

состояние или нет; $Q_{i\alpha}$ – заряд вносимый орбиталью с номером i на α -й атомный центр; Φ – многоэлектронная волновая функция, представленная в виде определителя, составленного из функций (1); штрих в (2) обозначает ограничение суммирования по состояниям ближайших друг к другу атомов.

Минимизация функционала энергии в выбранном классе функций (1) при условии ортонормированности набора атомных орбиталей приводит к системе линейных уравнений для $C_{ki\beta}$.

$$(e_{ja} - e) C_{kja} + \sum_{ib} h_{ja,ib}(k) C_{kib} = 0 \quad (4)$$

где

$$e_{ja} = h_{ja,ja} + \sum_{nib} F_{0ja,mib} Q_{ib} \quad (5)$$

где штрих в (5) и (6) также, как и ранее, обозначает ограничение суммирования по состояниям ближайших друг к другу атомов. Система уравнений (1) решалась численно, в результате, был проведен расчет электронного строения кристалла $aYb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ в упорядоченной фазе.

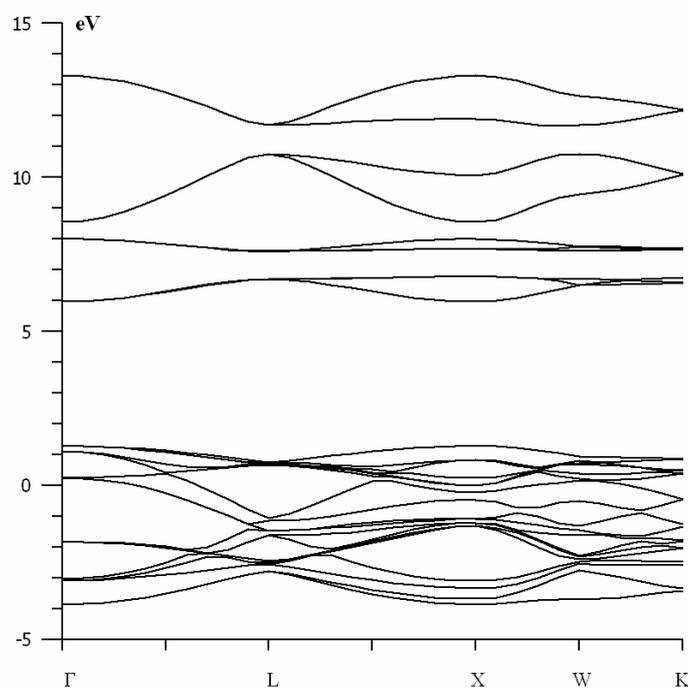


Рисунок 4. Электронное строение кристалла в $aYb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$

Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами по определению ширины запрещенной зоны в тройных оксидах семейства перовскита [5], что подтверждает правильность выбора модели в работе [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Просандеев С.А. Электронное строение и физические свойства ионно-ковалентных кристаллов. //Ростов-н/Д. Изд. РГУ. 1990. 188с

2. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. //Москва. Мир. 1983. в двух томах, Т.1. 381с. Т.2. 332с.

3. Mattheiss L.F. //Phys. Rev. B 1970. V.2. No.10. p.3918.

4. Michel-Calendini F.M. and Mesnard M.G. //Phys. stat. solidi (b) 1971. V.44. No.2. p. 117.

5. Raevski I.P., Prosandeev S.A., Osipenko I.A. //Phys. stat. sol. (b) 1996. V.198. p.695.

6. Wolfram T., Ellialtioglu S. //Phys. Rev. B. 1982. V.25. No.4. p.2697-2714.

CLOSE COUPLING METHOD USE FOR THE RESEARCH OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF TERTIARY OXIDES OF PEROVSKITE FAMILY

Osipenko¹ I.A., Snezhkov² V.I.

¹Rostov institute of service,

²Rostov state university of construction

The electronic structure of a ternary $AB_{1/2}B'_{1/2}O_3$ perovskite-type insulating oxides in ordered phases has been analyzed using the tight-binding method and for example the electronic structure of the $BaYb_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ has been calculated. The results of the experimental electric conductivity and photoconductivity measurements are in good agreement with the computation.