

УДК 546.03

©1993

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ F-ЦЕНТРА В KCl МЕТОДОМ ССП $X\alpha$ -РВ

М.А.Бунин, И.И.Гегузин, С.А.Просандеев

Методом ССП $X\alpha$ -РВ рассчитано электронное строение F-центра в KCl, в том числе спиновые плотности на ядрах атомов ближних координационных сфер (КС). Рассмотрены отдельные вклады в потенциал дефекта: кулоновский, обменно-корреляционный и поляризационный. Учтено самодействие и выделен отдельно чисто обменный вклад. Показано, что полный эффективный потенциал F-центра не имеет локального минимума и не может сам по себе удерживать электрон. Локализация электронной плотности вблизи анионной вакансии возможна за счет интерференции затравочной волны и волн, отраженных от атомов ближайших КС, что не противоречит результатам полуэмпирических расчетов. Рассмотрены возможные изменения в распределении электронной плотности F-центра при увеличении степени ковалентности химической связи.

Теория электронного строения F-центра в щелочно-галогидных кристаллах развивалась в основном в рамках методов сильной связи и псевдопотенциала [1,2]. В последние годы широкое распространение получили методы, основанные на теории функционала плотности (ТФП) [3]. Их привлекательность состоит в том, что это первопринципные безбазисные методы, не содержащие, как правило, подгоночных параметров. В рамках этого подхода были рассчитаны различные дефекты и получены обнадеживающие данные [4,5], но в литературе нет столь же детального анализа структуры потенциала F-центра в ШГК, какой сделан в рамках метода псевдопотенциала [6]. Однако, по нашему убеждению, нельзя понять причины связывания электрона на F-центре, не зная основ формирования его потенциала.

В настоящей работе в ТФП-подходе методом ССП $X\alpha$ -РВ рассчитано электронное строение F-центра в KCl. Рассмотрены отдельные вклады в полный потенциал дефекта и показано, что ни кулоновский, ни обменно-корреляционный, ни поляризационный вклады сами по себе не могут связать электрон, так как не создают необходимой для этого потенциальной ямы. Локализация электронной плотности вблизи F-центра возможна как результат сложной интерференции затравочной волны и волн, отраженных от атомов ближайших координационных сфер. Это заключение соответствует выводам теории псевдопотенциала [6], согласно которым потенциал на периферии дефекта (вблизи атомов окружения) имеет резкий барьер, возникающий вследствие требования ортогональности волновой функции электрона на F-центре к волновым функциям атомов окружения.

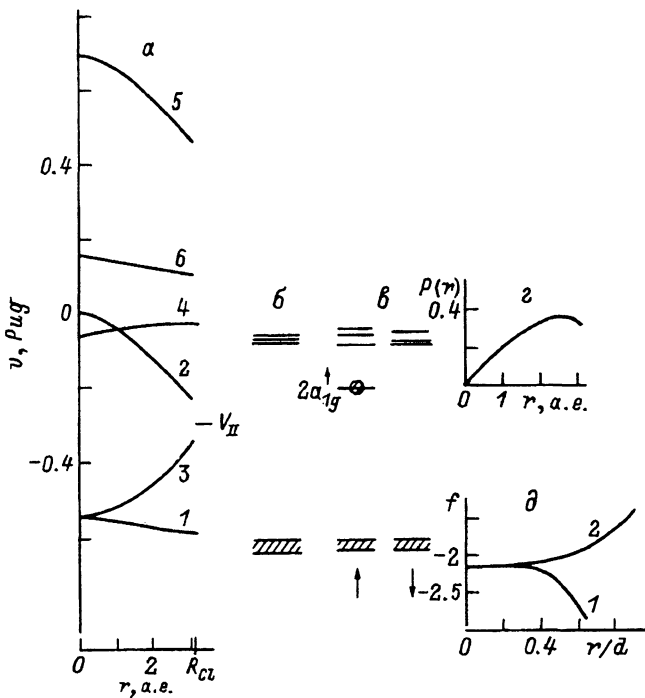


Рис. а — потенциалы центральной сферы в кластере, моделирующем F-центр $(1eCl_{12}K_{14})^+$. 1 — полный потенциал дефекта, $v(r)$; 2 — кулоновский вклад, $v_{\text{кул}}(r)$; 3 — обменно-корреляционный вклад, $v_{\text{ex-corr}}(r)$; 4 — поляризационный вклад, $v_{\text{пол}}(r)$; 5 — вклад самодействия, $v_{SI}(r)$; 6 — сумма $v_{SI}(r) + v_{\text{ex-corr}}(r)$.

б — схема энергетических уровней кластера $(Cl_{13}K_{14})^+$.

в — схема энергетических уровней кластера $(1eCl_{12}K_{14})^+$, стрелками показано направление спина электрона.

г — орбиталь $P_{l=0}^{2a_{1g}}(r)$ в центральной сфере.

д — потенциалы $f(r)$ поля единичных точечных зарядов для направлений [100] и [111] в решетке типа NaCl.

1. Методика и результаты расчета

Один из наиболее ответственных этапов расчета методов ССП Х α -РВ — это выбор кластера. Мы взяли за основу 27-атомный кластер $(Cl_{13}K_{14})^+$, образованный тремя сферами ближайшего окружения атома галоида. Его состав близок к стехиометрии, и он достаточно велик, чтобы на потенциале центральной сферы слабо сказывался размерный эффект (это проверено на примере расчета разнообразных возбуждений в ШГК; см. [7]). Поле, создаваемое остатком кристалла, учитывалось в приближении точечных зарядов, что позволяет компенсировать размерный эффект для занятых состояний. (Энергии остовных уровней Cl 3s для центральной и третьей КС различаются менее чем на 0.01 рид., разность энергий К 3s для разных КС меньше 0.02 рид.). Радиусы касающихся атомных сфер взяты из условия минимума электронной плотности в межсферной области ($R_{Cl} = 3.10$, $R_K = 2.834$ а.е.). F-центр моделируется вакансией со связанным электроном в центральном узле: $(1e Cl_{12}K_{14})^+$.

Коэффициенты разложения волновой функции уровня $2a_{1g}^{\downarrow}$ в кластере $(1eCl_{12}K_{14})^+$

	Номер координационной сферы							W
	I	II		III		IV		
l	0	0	1	0	1	0	1	0
c_{lm}^i	0.71	-0.25	-0.17	-0.13	-0.06	-0.04	-0.01	0.04

Примечание. В межсферной области находится 38% заряда этой орбитали. W — область за сферой Ватсона.

Константы обмена взяты по Шварцу [8], параметр обмена в области II равен 0.72. При расчете дефекта значения α не изменялись по сравнению с идеальным кластером, в том числе и для центральной сферы. Самосогласование велось до тех пор, пока максимальная разность электронных плотностей на двух последовательных итераций не станет меньше 0.001 а.е. Учитывались сферические гармоники с $l = 0, 1$ на каждом узле, а на центральной сфере и на сфере Ватсона — с $l = 0, 1, 2$. Результаты представлены на рисунке и в табл. 1, 2.

На рисунке в единой энергетической шкале сопоставлены отдельные компоненты полного эффективного потенциала (a) и уровни энергии двух кластеров $(Cl_{13}K_{14})^+$ (b) и $(1eCl_{12}K_{14})^+$ (c), моделирующих идеальный кристалл и кристалл с F-центром соответственно. Область занятых состояний хлора заштрихована. Последний занятый уровень имеет симметрию t_{1u} . Первые незанятые уровни идеального кластера a_{1g} , t_{1u} , e_g расположены достаточно узкой полосой, ширина которой равна 0.03 рид. При переходе к дефектному кластеру из группы занятых уровней исчезает $4t_{1u}$, орбиталь которого была локализована на центральном атоме, а внутри запрещенной полосы появляются уровни $2a_{1g}^{\downarrow}$ и $2a_{1g}^{\uparrow}$, первый из которых в основном состоянии F-центра занят одним электроном. Внутри атомной сферы номера i волновую функцию методом ССП $X\alpha$ -РВ можно представить в виде

$$\psi(r) = \sum_i \sum_{lm} \chi_{lm}^i(r) c_{lm}^i, \quad (1)$$

где в $\chi_{lm}^i(r)$ включены радиальная и угловая части, c_{lm}^i — коэффициенты разложения относительно соответствующего центра i , lm — угловой момент и его проекция.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов c_{lm}^i для уровня $2a_{1g}$, нормированные на 1. Электронная плотность этого уровня на 50% локализована в центральной сфере, 38% заряда принадлежит межсферной области II, а за сферой Ватсона находится 0.2% заряда.

2. Обсуждение результатов расчета

Сравним с экспериментом ширину запрещенной полосы E_g в идеальном кластере и энергию примесного уровня в кластере, моделирующем F-центр. Экспериментальные данные взяты из [9,10].

Сравнение экспериментальных и вычисленных спиновых плотностей на ядрах атомов, э.л.·(а.е.)⁻³

	Координационная сфера		
	II (калий)	III (хлор)	IV (калий)
Расчет	0.112	0.017	0.0021
Эксперимент [9]	0.099	0.0158	0.0015

Величина E_g , полученная как разность энергий последнего занятого и первого свободного уровней, равна 0.54 рид., что меньше экспериментального значения 0.617 рид. [10]. Принято считать, что такое отличие соответствует подходам, использующим локальный потенциал, который не может одинаково хорошо описать занятые (локализованные) и свободные (делокализованные) состояния.

Энергия ионизации примесного уровня в кластерной модели вычисляется в приближении переходного состояния как разность энергий уровней $2a_{1g}^{\uparrow}$ и первого свободного t_{1u}^{\uparrow} , заселенных 0.5 электрона. Рассчитанное значение 0.146 рид. меньше экспериментального — 0.169 рид. Возможно, лучшего согласия с экспериментом можно достичь при учете решеточной релаксации [4].

В табл. 2 приведены спиновые плотности на ядрах атомов ближайших к дефекту координационных сфер. В соответствии с экспериментом спиновые плотности на ядрах ближайших к дефекту атомов быстро убывают с ростом номера КС.

Обсудим подробнее пространственный вид орбитали $2a_{1g}^{\uparrow}$. В мультипольном разложении этой орбитали на атомах окружения присутствуют вклады с различными значениями угловых моментов l относительно периферийных атомов (таблица 1). В центральной сфере значителен вклад с $l = 0$. На рисунке, 2 представлена зависимость радиальной части орбитали $P^{2a_{1g}^{\uparrow}}(r)$ в центральной сфере. Видно, что это в основном s -состояние, что соответствует обычным предположениям, закладываемым в основу расчетов этого дефекта методами сильной связи и псевдопотенциала. В отличие от $2a_{1g}^{\uparrow}$ состояниям дна полосы проводимости (уровни t_{1u} , e_g , t_{2g}) соответствует приблизительно равномерное распределение заряда по межсферной области кластера.

Подводя итог сравнению результатов расчета и эксперимента, следует признать, что метод ССП $X\alpha$ -РВ дает качественно верное описание энергетических и пространственных характеристик электронного строения F-центра. При этом не потребовались какие-либо подгоночные параметры, а потенциал дефекта вычислен самосогласованно. В связи с этим интересно проанализировать поведение результирующего потенциала и его отдельных составляющих.

Из результатов расчета следует, что эффективный потенциал имеет в центре сферы дефекта ($r = 0$) возвышение и медленно спадает к границам сферы. Это вполне соответствует качественному рассмотрению свойств потенциала анионной вакансии со связанным электроном в ШГК с точки зрения общих принципов электростатики. Достаточно очевидно, что по-

тенциал, создаваемый вблизи дефекта окружающими его ионами, имеет кулоновскую природу. Тогда для него справедливо уравнение Пуассона

$$\Delta\Phi_e(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $\Phi_e(r)$ — потенциал электрона; $\rho(r)$ — плотность заряда сферы дефекта, которую на языке метода сильной связи можно трактовать как создаваемую хвостами волновых функций соседних ионов (прежде всего $3p$ -орбиталями ионов К). Так как внутри сферы дефекта положительный заряд отсутствует, то $\rho(r) < 0$ и соответственно $\Delta\Phi_e(r) < 0$. Очевидно, последнее означает невозможность существования локального минимума потенциала вблизи центра дефекта. Из соображений симметрии потенциал здесь может иметь либо локальный максимум, либо седлообразную поверхность. Это подтверждается расчетом в модели точечных ионов для различных направлений в пространстве 27-атомного кластера.

На рисунке, d представлена зависимость потенциала электрона, рассчитанного в модели точечных зарядов от расстояния (r — в единицах межатомного расстояния $d = 5.934$ а.е.). Такой потенциал уменьшается по направлению $[100]$ (т.е. от F-центра к катиону) и увеличивается по направлению $[111]$ (от F-центра к аниону). Легко доказать, что этот результат качественно не изменится при учете конечного размера ионов. Таким образом, электростатическая часть потенциала не создает потенциальной ямы на F-центре и, следовательно, не может удерживать электрон. Подтверждением этому являются расчеты волновой функции электрона на F-центре в модели точечных ионов [11].

Обсудим, возможно ли связывание электрона за счет обменно-корреляционного вклада в полный потенциал F-центра, в методе ССП Х α -РВ полный потенциал $v(r)$ равен сумме кулоновского $v_{\text{coul}}(r)$ и обменно-корреляционного $v_{\text{ex-corr}}(r)$. Последний вычисляется в приближении газа свободных электронов $v_{\text{ex-corr}}(r) = -6\alpha[\rho(r)]^{1/3}$.

Как известно, в обменно-корреляционный потенциал входит частичная компенсация самодействия. Последнее можно учесть в явном виде, добавив к $v_{\text{ex-corr}}(r)$ решение уравнения Пуассона для плотности заряда электронов на F-центре $\rho_{\text{def}}(r)$ (внутри центральной сферы $\rho_{\text{def}}(r) \approx \rho(r)$). Полагая, что распределение заряда дефекта остается близким к сферически-симметричному и вне центральной сферы, можно записать

$$v_{SI}(r) = 2 \left[\frac{1}{r} \int_0^r \rho_{\text{def}}(r') dr' + \int_r^R \rho_{\text{def}}(r')/r' dr' \right] + D, \quad (3)$$

где R — радиус области основной локализации электрона, D — добавка в потенциал от остатка электронной плотности вне R .

Используем то, что практически вся электронная плотность F-центра локализована внутри сферы Ватсона. Справедливость этого подтверждается экспериментальными данными о спиновых плотностях (таблицы 1,2, [9]). Тогда величиной D можно пренебречь. По значениям спиновых плотностей можно найти амплитуды волновой функции в точках, соответствующих радиусам КС. Зная волновую функцию $P^{2a_1^1_s}(r)$ внутри центральной сферы и предполагая, что вычисленные выше амплитуды соответствуют функции s -типа, можно найти зависимость $\rho_{\text{def}}(r)$ внутри сферы

$R = R_W$ и вычислить потенциал $v_{SI}(r)$. Результат представлен кривой 5 на рисунке, а. Кривая б на том же рисунке — это сумма $v_{SI}(r) + v_{ex-corr}(r)$, представляющая собой вклад только от обменного взаимодействия в полный потенциал. Видно, что обменный вклад в полный потенциал не создает потенциальной ямы, способной удерживать электрон F-центра.

Для полноты рассмотрения необходимо выделить в явном виде поляризационный вклад в потенциал центральной сферы. Для этого в том же приближении и с теми же параметрами рассчитан кластер с анионной вакансией без связанного электрона (примесный уровень $2a_{1g}$ не заселяется электроном). Поляризационный потенциал вычисляется как разность потенциалов центральной сферы для кластера с вакансией ($v_{vac}(r)$) и кластера, моделирующего F-центр: $v_{pol}(r) = v_{vac}(r) - v(r)$. Эта зависимость изображена на рисунке, а (кривая 4). Видно, что поляризационный вклад мал и не может изменить предыдущих выводов.

Значение потенциала в межатомной области $v_{II} = -0.296$ рид. больше,¹ чем значение потенциала дефекта на радиусе центральной сферы $v(R_{F-cent.}) = -0.581$ рид. С другой стороны, энергия примесного уровня равна -0.203 рид., что выше V_{II} . Возникает резонный вопрос: что же связывает электрон на вакантном узле, если ни один из рассмотренных вкладов не в состоянии связать электрон?

Из псевдопотенциальных расчетов F-центра в KCl [1,2] следует, что электрон удерживается на F-центре главным образом благодаря требованию ортогональности волновой функции электрона к атомным волновым функциям катионов. Вследствие этого условия псевдопотенциал приобретает высокий барьер в направлении [100].

В методах, основанных на приближении сильной связи, главной причиной удержания электрона F-центром и слабого проникновения его волновой функции в соседнюю с дефектом область пространства полагают отсутствие в соответствующей области энергий ковалентного связывания состояний дефекта и состояний ближайших катионов.

Рассчитанное методом теории многократного рассеяния электронное строение F-центра в KCl следует интерпретировать в терминах рассеяния электронной волны, распространяющейся из центра анионной вакансии, причем условия ее распространения таковы, что волна в основном отражается от ближайшего окружения и локализуется вблизи источника. В результате возникает возможность концентрации электронной плотности вблизи дефекта без связывающего электрон потенциала в центре дефекта.

Таким образом, расчет F-центра, основанный на ТФП и теории многократного рассеяния, не противоречит результатам, полученным полуэмпирическими методами псевдопотенциала и сильной связи. В согласии с экспериментом рассчитаны энергетические характеристики и волновая функция дефекта. Из первых принципов вычислен самосогласованный потенциал и на этой основе проанализированы причины образования связанного состояния электрона. Результаты вычислений отдельных вкладов в потенциал F-центра будут полезны при построении модельных потенциалов для полуэмпирических теорий.

Обсудим кратко, каких отличий следует ожидать при увеличении степени ковалентности химической связи. Очевидно, что увеличение ковалентности будет приводить к оттягиванию электронной плотности из F-центра на ближайший катион. При достаточно сильной ковалентной

¹ Для двух рассматриваемых кластеров значения V_{II} различаются на 0.002 рид.

связи низколежащие электронные состояния катионов будут связывать электрон, а вероятность нахождения электрона в центре дефекта будет уменьшаться. Такая ситуация, видимо, возможна в оксидах переходных элементов, в которых дисперсия в нижних зонах проводимости обусловлена ковалентной связью металл-кислород. Электрон на таких дефектах должен испытывать медленные перескоки между ближайшими к дефекту катионами [12], что может быть зарегистрировано при измерении низкочастотной части диэлектрической проницаемости.

В самосогласованном безбазисном расчете F-центра в KCl получены характеристики дефекта, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом, что свидетельствует о правильности описания волновой функции дефекта методом, основанным на теории функционала плотности. Показано, что предложенное описание приводит к выводам о причинах удержания электрона F-центром, сходным с полученным в полуэмпирических моделях. Проанализированы отдельные вклады в потенциал дефекта. Показано, что обменный потенциал не создает удерживающую электрон яму, поляризационный вклад мал, а электростатическая часть потенциала имеет максимум в центре дефекта. Волновая функция F-центра локализована вблизи анионной вакансии из-за особых условий рассеяния электронной волны на ближайшем окружении, при котором большая ее часть остается вблизи дефекта.

Список литературы

- [1] Абаренков И.В., Антонова И.М., Барьяхтар В.Г., Булатов В.Л., Зароченцев Е.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Киев: Наукова думка, 1991. 456 с.
- [2] Закис Ю.Р., Канторович Е.А., Котомин Е.А. и др. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Рига: Зинатне, 1991. 382 с.
- [3] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С.Лундквиста и М.Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
- [4] Лобач В.А. // Автореф. докт. дис. Свердловск, 1991. 32 с.
- [5] Hsi-Ling Yu, De Siqueira M.L., Connolly J.W.D. // Phys. Rev. 1976. V. B14. N 2. P. 772-779.
- [6] Abarenkov I.V., Antonova I.M. // Phys. Status Solidi (b). 1974. V. 65. N 1. P. 325-332.
- [7] Ведринский Р.В., Гегузин И.И., Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1991. 184 с.
- [8] Schwarz K. // Phys. Rev. 1972. V. B5. N 10. P. 2466-2468.
- [9] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. Т. 2. 357 с.
- [10] Poole R.T., Jenkin J.G., Liesegang J. et al. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 12. P. 5179-5189.
- [11] Kubler K., Frianf L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 5A. P. 1742-1753.
- [12] Просандеев С.А. Электронное строение и физические свойства ионно-ковалентных кристаллов. Ростов-на-Дону, 1990. 192 с.

Ростовский государственный университет
НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
30 июля 1992 г.