

## КЛАСТЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{SrF}_2$ , $\text{SrCl}_2$

© А.Б.Соболев, А.Ю.Кузнецов, А.Н.Вараксин, О.А.Кеда

Уральский политехнический институт,  
620002 Екатеринбург, Россия  
(Поступила в Редакцию 4 сентября 1995 г.)

Приведены результаты расчетов электронной структуры идеальных кристаллов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  методом рассеянных волн в кластерной модели. Для компенсации погрешности функционала локальной плотности в описании величины запрещенной зоны  $E_g$  использована процедура self-interaction correction. Обсуждаются проблемы сходимости результатов в зависимости от размеров используемых кластеров, параметров метода рассеянных волн и способов учета граничных условий в кластерной модели.

Кластерные методы зарекомендовали себя эффективным средством исследования электронной структуры точечных дефектов в неметаллических кристаллах [1]. Широкое распространение кластерных моделей обусловлено в первую очередь их простотой по сравнению с традиционным методом функций Грина [2] и возможностью одновременного описания как идеального кристалла, так и кристалла с дефектом. В то же время расчет фрагмента идеального кристалла с целью проверки адекватности используемых в расчетах приближений является первым и необходимым этапом моделирования дефекта. Для щелочно-галогенидных кристаллов со структурой NaCl данные проблемы изучены нами в [3,4], а для кристаллов со структурой CsCl в [5].

Кристаллы  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , имеющие структуру флюорита, являются более сложными объектами по сравнению с щелочно-галогенидными кристаллами, и вопрос о применимости кластерной модели к данным объектам заслуживает специального рассмотрения. Теоретические исследования объектов данного класса представляют и значительный практический интерес, поскольку большинство кристаллов со структурой флюорита является эффективными люминесцирующими матрицами при активации ионами редкоземельных элементов [6].

Данная работа посвящена кластерному моделированию фрагментов идеальных кристаллов  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{SrF}_2$  и анализу результатов в сравнении с данными, полученными в рамках других расчетов и экспериментально.

## 1. Параметры расчетов

Расчеты проводились самосогласованно в рамках стандартного варианта метода рассеянных волн (ССП-РВ) [7] в различных моделях: молекулярного кластера [7], кристаллического кластера [4,8], и в модели кластера, внедренного в решетку точечных зарядов [9]. Выбор внешней сферы осуществлялся из условия касания «muffin-tin» (MT) сфер периферийных ионов кластера. Для коррекции результатов, полученных в приближении функционала локальной плотности, использовалась процедура self-interaction correction [4]. Термин self-interaction correction (SIC), по-видимому, не допускает адекватного русского перевода, поэтому в дальнейшем мы будем использовать англоязычную аббревиатуру для обозначения данного термина. Учет SIC для зон кристалла в рамках данного приближения сводится к построению SIC-потенциала для орбитали «квазиатома» с электронной плотностью, определяемой из молекулярных расчетов, и использованию его в качестве среднего потенциала для валентной зоны при вычислении одноэлектронного спектра и соответствующих молекулярных орбиталей [4].

Кристаллы  $\text{SrF}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  имеют пространственную группу  $O_h^5$ . Кристаллическую решетку типа флюорита можно рассматривать как комбинацию простой кубической решетки, образованной галоидами, и встроенной в нее гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки ионов щелочно-земельного металла (узлами ГЦК-решетки являются междоузлия простой кубической решетки галоидов). Данную структуру можно представить как расположенные по объему в шахматном порядке кубические группы  $\text{AB}_8$  (А-ионы щелочно-земельного металла, В-ионы галогена), причем каждая такая группа окружена шестью междоузлиями кубической конфигурации. Структурные особенности моделировались в расчете введением «пустых сфер» —  $V$ , относящихся к кубическим междоузлиям. Геометрические параметры этих сфер выбирались такими же, как и для иона Sr. Поскольку такое введение эффективно уменьшает межсферное пространство, данный выбор делает построение кристаллического потенциала и плотности более реалистичным.

В расчетах мы рассматривали кластеры, представляющие собой фрагменты идеальных кристаллов  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Кластеры включали две  $[\text{SrV}_6\text{B}_8]$  или пять  $[\text{SrV}_6\text{B}_8 + \text{Sr}_{12}\text{B}_{24}\text{V}_8] = [\text{Sr}_{13}\text{V}_{12}\text{B}_{32}]$  (B=Cl, F) координационных сфер окружения. Начало координат выбиралось на Sr. Исследуемые кластеры имели локальную симметрию  $O_h$ .

## 2. Обсуждение модельных аспектов

Объектом критики в РВ-методе является наличие ряда параметров, которые выбираются тем или иным образом и не следуют из первых принципов. К таким параметрам обычно относят форму обменно-корреляционного потенциала и радиусы MT-сфер. Рассмотрим влияние вариации данных параметров на результаты на примере расчета кластера  $[\text{SrV}_6\text{F}_8]$ .

Как известно, форма обменно-корреляционного потенциала в приближении функционала локальной плотности определяется выбором

Среднее изменение величины одноэлектронных уровней (в eV) в зависимости от формы обменно-корреляционного потенциала

Состояния ионов, порождающие данную часть одноэлектронного спектра	A	B	C
Sr4s	0.03	0.04	-0.02
F2s	0.01	0.00	-0.05
Sr4p	0.04	0.03	0.00
F2p	0.01	0.00	0.00
Состояния зоны проводимости	-0.07	-0.01	-0.08

Пр и м е ч а н и е. А — форма обменно-корреляционного потенциала, предложенная Бартом и Хединым [12], В — потенциал Гунарсона и Лунквиста [10], С — слетеровская форма обмена [13] с выбором параметра  $\alpha = 2/3$ . За базовый (нуль отсчета) принят вариант, соответствующий выбору потенциала [11].

формы плотности обменно-корреляционной энергии. При этом наиболее часто используемые приближения приводят как к различным вариациям приближения  $X_\alpha$ , так и к более сложным формам обменно-корреляционного потенциала [10]. В большинстве наших работ мы используем обменно-корреляционный потенциал в форме Воско-Вилка-Нузара [11] в силу того, что он не содержит дополнительных параметров, зависящих от структуры конкретного иона, и имеет общую форму как для спин-поляризованных, так и для спин-неполяризованных систем. Результаты расчетов, проведенных в приближении кристаллического кластера при различных формах обменно-корреляционного потенциала, представлены в табл. 1. Полученные данные показывают, что для кристалла SrF<sub>2</sub>, как и в случае простых систем типа NaCl [4], относительные параметры одноэлектронного спектра (в отличие от их абсолютного положения) практически не зависят от выбора формы обменно-корреляционного потенциала.

В настоящее время наибольшее распространение получил выбор радиусов МТ-сфер в соответствии с критерием Нормана [14] (в соответствии с ионными радиусами) или из условия минимизации разности потенциалов на границах МТ-сфер (условие гладкого сшивания потенциалов). Причем если в одних случаях (например, для кристаллов NaCl, NaF) оба метода дают близкие результаты, то в других (например, для кристаллов MgF<sub>2</sub>) полученные значения радиусов МТ-сфер значительно различаются [15]. Использование приближения функционала локальной плотности обеспечивает получение «правильной» (с учетом SIC) электронной плотности в основном состоянии [16]. Как правило, при обсуждении результатов анализируется интегральная характеристика распределения электронной плотности, определяемая как заряд МТ-сферы кластера, иногда с учетом парциального разбиения межсферной электронной плотности [17]. В табл. 2 представлена зависимость интегрального заряда в МТ-сферах ионов Sr<sup>2+</sup> и F<sup>-</sup>

Выбор радиусов МТ-сфер и распределение электронного заряда по областям кластера  $[\text{SrV}_6\text{F}_8]$  (в единицах заряда электрона)

Ион	Радиусы МТ-сфер, Å			
	А	В	С	Д
1	2	3	4	5
Sr	1.40	1.60	1.20	1.50
V	1.40	1.40	1.40	1.40
F	1.11	0.91	1.31	1.21
Внешняя сфера	4.30	4.30	4.30	4.30
Электронный заряд				
Sr	36.019	36.59	35.36	36.31
F	9.092	8.48	9.41	9.34
V	0.10	0.10	0.10	0.10
Внешняя область	0.00	0.00	0.00	0.00

П р и м е ч а н и е. А — выбор радиусов по критерию Нормана, В — выбор радиусов из условия  $R(\text{Sr}) \gg R(\text{F})$ , С — выбор радиусов из условия  $R(\text{Sr}) \ll R(\text{F})$ , Д — выбор радиусов с учетом перекрытия.

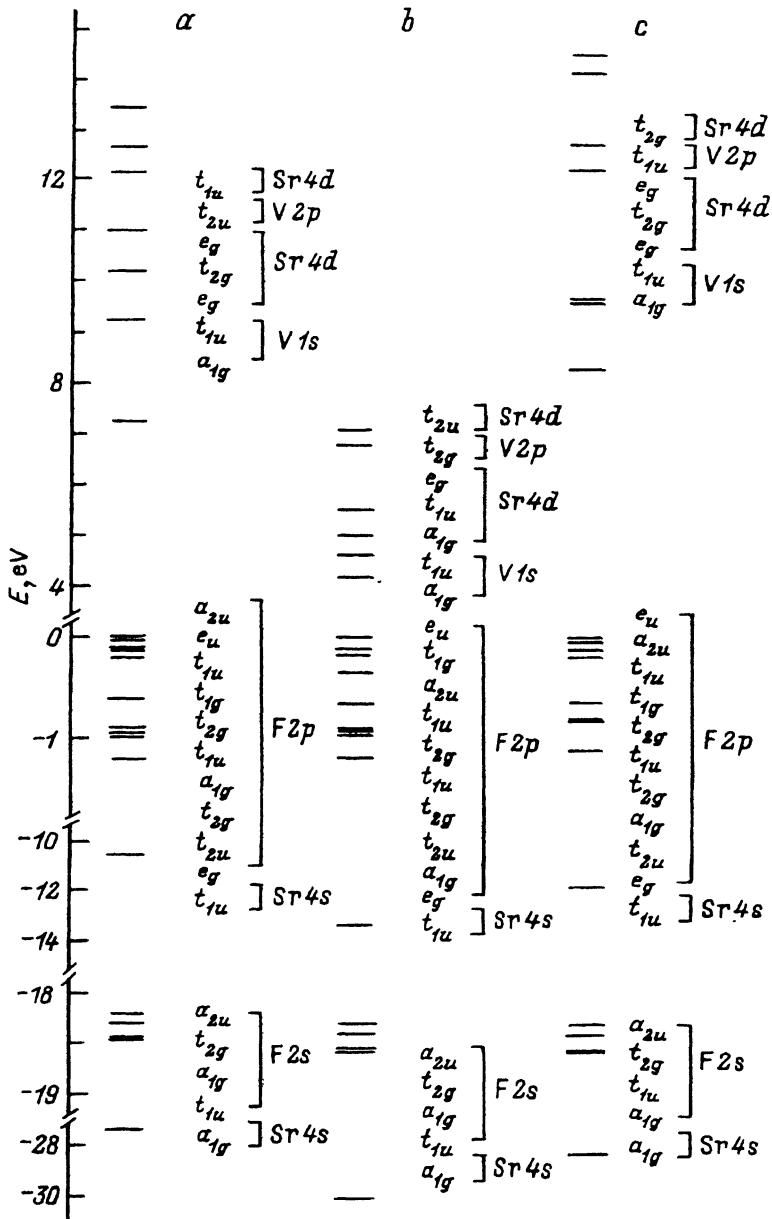
от выбора радиусов МТ-сфер в кластере  $[\text{SrV}_6\text{F}_8]$ . Расчет проводился в модели кристаллического кластера. Из сопоставления данных табл. 2 и 3 видно, что, несмотря на значительные изменения в величине заряда, связанного с МТ-сферами аниона и катиона, относительные параметры спектра изменяются слабо.

Модели, подобные модели внедренного кластера, описывают взаимодействие кластера с остатком кристалла, как правило, в терминах вкладов в кластерный одноэлектронный потенциал. При этом существует значительное разнообразие как в способах учета этих вкладов, так и в описании остатка кристалла (в виде заряженной сферы (сферы Ватсона) [7], поля точечной решетки [9], наконец, в виде кристаллической решетки, описываемой в рамках «muffin-tin»-приближения, — так называемая модель кристаллического кластера [8]). В то же время корректное построение вкладов в кластерный потенциал от остатка кристалла, описываемого в МТ-приближении, возможно только в схеме кристаллического кластера при расчетах фрагментов идеальных кристаллов. Если же рассматривается задача о дефекте или кластере в низкосимметричном кристалле, то схема кристаллического кластера принципиально неприменима в силу отсутствия у такой системы свойства трансляционной инвариантности. Рассматривая задачу описания фрагмента идеального кристалла как первый шаг в моделировании дефекта, мы вынуждены использовать ряд приближенных моделей, например модель кластера, внедренного в решетку точечных зарядов. Статус полученных при этом результатов может быть установлен из сопоставления результатов для фрагментов идеальных кристаллов, полученных с использованием различных моделей.

Изменение величины одноэлектронных уровней (в eV) (кластер  $[SrV_6F_8]$ ) при выборе МТ-радиусов по различным критериям

Состояния ионов	Молекулярная орбиталь	A	B	C
1	2	3	4	5
Заполненные состояния				
Sr4s	1a <sub>1g</sub>	-0.28	0.76	-0.21
F2s	1t <sub>1u</sub>	-0.04	0.01	0.00
	2a <sub>1g</sub>	-0.00	0.00	0.00
	1t <sub>2g</sub>	-0.05	-0.01	0.00
	1a <sub>2u</sub>	-0.05	0.00	0.00
Sr4s	2t <sub>1u</sub>	-0.28	0.79	-0.22
F2p	1e <sub>g</sub>	0.03	-0.04	0.03
	1t <sub>2u</sub>	0.02	-0.05	0.03
	2t <sub>2g</sub>	0.01	-0.06	0.02
	3a <sub>1g</sub>	0.00	0.00	0.00
	3t <sub>1u</sub>	0.01	-0.02	0.01
	3t <sub>2g</sub>	0.00	-0.02	0.01
	1t <sub>1g</sub>	0.01	-0.05	0.03
	4t <sub>1u</sub>	0.01	-0.02	0.02
	1e <sub>u</sub>	0.01	-0.05	0.03
	2a <sub>2u</sub>	0.00	0.00	0.00
	Вакантные состояния			
V1s	4a <sub>1g</sub>	-0.01	-0.51	0.16
	5t <sub>1u</sub>	-0.01	-0.53	0.17
Sr4d	2e <sub>g</sub>	-0.12	0.10	-0.10
	4t <sub>2g</sub>	-0.10	-0.51	0.16
	3e <sub>g</sub>	-0.18	-0.44	0.02
V2p	2t <sub>2u</sub>	-0.10	-0.50	0.33
Sr4d	6t <sub>1u</sub>	0.03	-0.30	0.12

Примечание. Обозначения А, В, С соответствуют обозначениям в табл. 2. За базовый (ноль отсчета) принят вариант выбора радиусов по критерию Нормана. Классификация состояний соответствует неприводимым представлениям группы  $O_h$ . За нуль энергии принята энергия последнего заполненного состояния.



Энергии одноэлектронных уровней кластера  $[SrV_6F_8]$ .

Классификация состояний соответствует неприводимым представлениям группы  $O_h$ . За нуль энергии принята энергия последнего заполненного состояния молекулярного расчета. Приведенные варианты расчетов соответствуют следующим приближениям:  $a$  — модель кристаллического кластера,  $b$  — модель молекулярного кластера,  $c$  — модель кластера, внедренного в решетку точечных зарядов.

На рисунке приведены результаты расчетов кластера  $[SrV_6F_8]$  с использованием различных моделей. Расчет в модели внедренного кластера дает более близкие результаты к данным, полученным в модели кристаллического кластера, чем модель молекулярного кластера. Очевидно, что заниженные результаты в оценке остовных зон по отношению к валентной зоне, полученные в модели кристаллического кластера, обусловлены неучетом маделунговских вкладов. В целом, полученные результаты показывают, что выбор формы обменно-корреляционного потенциала и радиусов МТ-сфер в случае систем с заполненными оболочками не является слишком важным, поскольку величина появляющейся при этом погрешности много меньше, чем погрешность, вносимая использованием самой кластерной модели при описании фрагментов идеального кристалла.

### 3. Результаты и выводы

Основные параметры зонной структуры кристаллов  $SrF_2$  и  $SrCl_2$  в сравнении с известными данными приведены в табл. 4,5. Результаты расчетов показывают, что валентная зона образована главным образом *np*-орбиталями аниона, что согласуется с известными расчетными и экспериментальными данными по  $SrF_2$  [18,22]. Отметим, что ширины заполненных зон для  $SrF_2$  заметно меньше, чем соответствующие экспериментальные значения, что характерно для любых ячеечных методов; возможно, это частично связано также с известной неоднозначностью трактовки данных рентгеноэлектронных экспериментов. В то же время полученные нами данные коррелируют с данными [19], а результаты [20] представляются завышенными. По-видимому, это связано с отсутствием самосогласования в зонном расчете [20]. Особого рассмотрения заслуживает вопрос о ширине запрещенной зоны  $E_g$ . В [4] показано, что в случае кристаллов, имеющих преимущественно ионный тип химической связи, величина зазора между последним заполненным

Таблица 4

Основные параметры зонной структуры (в eV) кристалла  $SrF_2$  по данным кластерного моделирования в сравнении с литературными данными

Состояния ионов	$E_{top}/\Delta E$				
	[SrV <sub>6</sub> F <sub>8</sub> ]	[Sr <sub>13</sub> V <sub>12</sub> F <sub>32</sub> ]	Литературные данные		
			Эксперимент* [18]	Теория	
				[19]	[20]
Sr4s	-27.16/0.01	-27.74/0.06	-	-	-37.34/3.08
F2s	-18.21/0.25	-18.34/0.39	-23.0	-	-27.35/4.22
Sr4p	-10.59/0.	-11.01/0.32	-13.0	-9.80/-	-15.46/1.5
F2p	0.00/1.2	0.00/1.75	-2.2	0.00/1.	0.00/5.82
$E_g^{**}$	15.15	14.57	11.2	-	10.82

Примечание.  $E_{top}$  — энергия потолка соответствующей зоны,  $\Delta E$  — ширина зоны.

\* Экспериментальные значения ширины зон не приведены из-за низкого разрешения спектров, приведенных в [18].

\*\* В наших результатах значения  $E_g$  приведены с учетом SIC.

Основные параметры зонной структуры (в eV) кристалла SrCl<sub>2</sub> по данным кластерного моделирования

Состояния ионов	$E_{\text{top}}/\Delta E$	
	[SrV <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> ]	[Sr <sub>13</sub> V <sub>12</sub> Cl <sub>32</sub> ]
Sr4s	-30.90	-31.38
Sr4s	-14.32	-14.42
Cl3s	-12.31	-12.26
Cl3p	-0.96	-1.16
$E_g^*$	10.89	10.11

\*  $E_g$  приведены с учетом SIC, экспериментальное значение  $E_g = 7.58$  [21].

состоянием кластерного расчета и первым вакантным состоянием, полученным с учетом SIC, может быть сопоставлена с запрещенной зоной идеального кристалла. Приведенные в табл. 4,5 данные показывают разумное согласие полученных нами и ранее известных данных в оценке  $E_g$ . Некоторая переоценка связана с эффектом локализирующего потенциала [3]. Поскольку по способу введения [4] SIC-процедура не может быть применена к вакантным состояниям, все различие в оценке  $E_g$  между расчетом в рамках функционала локальной плотности и SIC должно быть отнесено на счет перераспределения электронной плотности в самосогласовании при учете SIC в валентной зоне. Интересно сравнить полученные средние величины SIC-поправок с теми, что получены для фторидов LiF, NaF — 8.1 и 7.6 eV соответственно (для SrF<sub>2</sub> эта величина составляет 7.4 eV — и хлоридов LiCl, NaCl — 4.7 и 4.6 eV (для SrCl<sub>2</sub> равна 4.2 eV). Полученные данные разумно коррелируют, что, очевидно, обусловлено высокой степенью ионности исследуемых кристаллов. Таким образом, влияние SIC в рамках предложенной методики целиком обусловлено данной коррекцией для соответствующих вакантных состояний аниона.

Рассмотрим структуру вакантных состояний в исследуемых кристаллах. Полученные в рамках кластерной модели результаты позволяют сделать лишь качественные выводы; соответствующие данные о парциальном составе и энергиях приведены в табл. 6.

Результаты, приведенные в табл. 6, показывают, что в кристаллах SrF<sub>2</sub> по данным кластерного моделирования определяющий вклад в дно зоны проводимости вносят *s*-состояния пустых сфер *V*, которые центрированы в позициях кубических междоузлий. Выше лежат состояния Sr4*d*. Полученные результаты можно сопоставить с результатами зонных расчетов [23], если предположить, что состояния *s*-типа соответствуют центру зоны Бриллюэна — точке  $\Gamma_1^c$ , а состояния *d*-типа — точке  $X_3^c$ . В соответствии с результатами [23] разница  $\Gamma_1^c - X_3^c$  составляет 2.8 eV, по данным нашего расчета  $\sim 2$  eV.

Из данных, приведенных в табл. 6 для SrCl<sub>2</sub>, следует, что структура состояний в зоне проводимости может принципиально отличаться от таковой для SrF<sub>2</sub>. По данным нашего расчета, преимущественный вклад в эту область вносят вакантные состояния Cl3*d*.



Энергии вакантных состояний в кластерном приближении для кристаллов SrF<sub>2</sub> и SrCl<sub>2</sub>

Симметрия молекулярной орбитали	Доминирующий парциальный вклад	Энергия, eV	Кластер
$a_{1g}$	V1s	7.17	[Sr <sub>13</sub> V <sub>12</sub> F <sub>32</sub> ]
$e_g$	F2(sp)+Sr4(sp)	8.62	
$a_{2u}$	Sr4d	9.14	
$e_g$	V1s+Sr4d	9.21	
$t_{1u}$	V2p+Sr4d	9.28	
$t_{1u}$	Sr4d	10.13	
$a_{1g}$	V1s	10.26	
$a_{1g}$	Cl4s	5.88	
$e_g$	Sr4d+Cl3d	6.41	
$t_{1u}$	Cl4(sp)+V1s2p	6.52	
$t_{2g}$	V1s	6.89	
$e_g$	Cl4(sp)	7.38	

В целом, полученные для фрагментов идеальных кристаллов результаты показывают, что кластерные модели в формализме ССП-РВ дают разумные оценки параметров электронного строения идеальных кристаллов и могут служить базовым инструментом для расчетов свойств простейших дефектов в данных кристаллах. Наиболее актуальным при этом является изучение примеси Се в различных зарядовых состояниях в сложных кристаллах, что и является целью нашей дальнейшей работы.

Работа была выполнена благодаря грантам Российского фонда фундаментальных исследований и программы «Университеты России».

## Список литературы

- [1] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига (1983). 287 с.
- [2] Закис Ю.Р., Канторович Л.Н., Котомин Е.А., Кузовков В.Н., Тале И.А., Шлюгер А.Л. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Рига (1991). 382 с.
- [3] Соболев А.Б., Безель А.В. ЖСХ 31, 2, 6 (1990).
- [4] Соболев А.Б. ФТТ 35, 9, 2509 (1993).
- [5] Викметов И.Ф., Соболев А.Б. ФТТ 33, 1, 268 (1990).
- [6] van Eijk C.W.E., Andrieessen J., Dorenbos P., Visser R. Nucl. Instr. and Meth. A348, 546 (1994).
- [7] Johnson K.H. Adv. Quant. Chem. 7, 143 (1973).
- [8] Brescansin L.M., Ferreira L. Phys. Rev. B20, 8, 3415 (1979).
- [9] Соболев А.Б., Кузнецов А.Ю., Огородников И.Н., Кружалов А.В. ФТТ 36, 5, 1517 (1994).
- [10] Gunnarson O., Lundqvist B.I. Phys. Rev. B13, 10, 4274 (1976).
- [11] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Can. J. Phys. 58, 8, 1200 (1980).

- [12] Von Barth U., Hedin L. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* **5**, 1629 (1972).
- [13] Слэтэр Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М. (1978). 658 с.
- [14] Norman J.C. *J. Chem. Phys.* **61**, 4, 4630 (1974).
- [15] Бикметов И.Ф., Соболев А.Б. *ЖСХ* **32**, 5, 130 (1991).
- [16] Lundqvist S., March N.H. [eds]. *Theory of inhomogeneous electron gas*. Plenum Press, N.Y. (1983).
- [17] Рубин И.Р., Лобач В.А., Шульгин Б.В. *Теорет. и эксперим. химия*. **2**, 131 (1990).
- [18] Raisin C., Berger J.M., Robin-Kandare S., Krill G., Amamou A. *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.* **13**, 1835 (1980).
- [19] Andriessen J., Dorenbos P., van Eijk C.W.E. *Molec. Phys.* **74**, 3, 535 (1991).
- [20] Старостин Н.В., Ганин В.А. *ФТТ* **16**, 2, 572 (1974).
- [21] Вишневский В.Н., Пашук И.П., Пидзырайло Н.С., Токариковский М.В. *ФТТ* **22**, 10, 3159 (1980).
- [22] Ермаков Л.К., Родный П.А., Старостин Н.В. *ФТТ* **33**, 9, 2542 (1991).
- [23] Тимофеенко В.В., Баженов В.К. *ФТТ* **19**, 1, 287 (1977).