

УДК 548.4 : 548.571

© 1991

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛИНЕЙНОЙ СВЯЗИ

Ю. Н. Колмогоров, А. Н. Вараксин

В приближении линейной связи (ПЛС) вычислены энергии образования вакансий, ионов замещения и внедрения в некоторых щелочно-галогидных кристаллах (использована оболочечная модель Дика—Оверхаузера). Показано, что энергии образования дефектов, вычисленные в ПСЛ, отличаются от точных значений, полученных методом молекулярной статистики, на (2—5) %, если использовать мотт-литтлтоновские смещения ионов кристалла дефектом; при использовании точных значений смещений деформированной дефектом решетки ПЛС выполняется с точностью порядка 1 % (в обоих случаях максимальные смещения ξ_{\max} не должны превышать 10 % от постоянной решетки кристалла a_0). При $\xi_{\max} > 10 \% \cdot a_0$ с увеличением ξ_{\max} точность выполнения приближения линейной связи быстро падает.

Энергия образования дефекта в кристалле E_d в общем виде может быть представлена суммой двух слагаемых

$$E_d = E_{др} + E_{пр}, \quad (1)$$

где $E_{др}$ — энергия взаимодействия дефекта с решеткой, $E_{пр}$ — энергия деформации (поляризации) решетки дефектом. Если дефект производит слабую деформацию решетки (смещения ионов ξ_j из узлов кристаллической решетки значительно меньше параметра решетки a_0), можно воспользоваться приближением линейной связи [1] для $E_{др}$

$$E_{др} = E_{др}^0 - \sum_j F_j \xi_j, \quad (2)$$

и гармоническим приближением для $E_{пр}$

$$E_{пр} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \xi_i A_{ij} \xi_j, \quad (3)$$

где A_{ij} — матрица силовых постоянных кристалла; F_j — сила, действующая на ион j кристалла со стороны дефекта; $E_{др}^0$ — энергия взаимодействия дефекта с недеформированной решеткой.

Приближение линейной связи (ЛС) широко применяется при аналитических [1] и численных (см., например [2]) расчетах характеристик дефектов в кристаллах. Цель настоящей работы — в приближении ЛС провести расчеты энергий образования типичных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) и определить границы применимости этого приближения.

Условие равновесия кристалла с дефектом $\partial E_d / \partial \xi_j = 0$ с учетом (2), (3) позволяет переписать формулу (1) в виде

$$E_d = \frac{1}{2} (E_{др}^0 + E_{др}) \quad (4)$$

$$\text{либо} \quad E_d = E_{др}^0 - E_{пр}. \quad (5)$$

(5) должны давать те же значения E_d , что и точная формула (1). В табл. 1

Таблица 1

Проверка приближения линейной связи (формула (4))

Кристалл : дефект	Энергия, эВ					$\delta, \%$	$\frac{\xi_{\max}}{a_0} \cdot 100\%$
	$E_{др}$	E_{pp}	$E_d(1)$	$E_{др}^0$	$E_d(4)$		
KCl : (Cl ⁻ → Br ⁻)	0.26	0.05	0.31	0.36	0.31	0	3
KBr : (Br ⁻ → Cl ⁻)	-0.23	0.05	-0.18	-0.13	-0.18	0	3
KBr : V_k	2.35	2.26	4.61	6.81	4.58	0.7	5
KBr : V_a	2.73	2.24	4.97	7.17	4.95	0.4	7
LiI : V_a	2.20	2.42	4.62	7.90	5.05	9.3	10.8
KBr : ($V_k + V_a$)	7.37	1.27	8.64	9.90	8.64	0	6
KBr : ($V_a + V_a$)	3.62	6.88	10.50	17.21	10.42	0.8	10.8
KBr : $I(K^+)$	-4.00	2.60	-1.40	1.74	-1.13	19.3	12
KBr : $I(Br^0)$	1.09	1.61	2.70	6.60	3.85	42.6	15
KBr : $I(Br^-)$	-4.09	3.64	-0.45	6.60	+1.25	379	21

Обозначения дефектов: V_a, V_k — анионная и катионная вакансии; (Cl⁻ → Br⁻) — ион замещения Br⁻ в узле Cl⁻; $I(K^+), I(Br^-), I(Br^0)$ — междоузельные K⁺, Br⁻, Br⁰. Постоянная решетки a_0 (LiI) = 2.952, a_0 (KCl) = 3.113, a_0 (KBr) = 3.264 Å [9]; ошибка $\delta = |(E_d(1) - E_d(4)) / E_d(1)| \cdot 100\%$.

приведены результаты расчетов $E_{др}^0, E_{др}$ и E_{pp} , выполненных методом молекулярной статики (МС) по ЭВМ-программе MOLSTAT [3]. На их основе были рассчитаны энергии образования E_d по формулам (1) и (4). Сравнение $E_d(1)$ с $E_d(4)$ показывает, что приближение ЛС прекрасно выполняется для дефектов в ЦГК, производящих деформацию решетки ξ_{\max} меньше 10 % a_0 . При увеличении ξ_{\max} более 10 % a_0 точность расчетов E_d в приближении ЛС быстро падает.

Таким образом, первый источник ошибок при использовании приближения ЛС — это выход за рамки малых смещений. Существует еще один источник ошибок — использование приближенных значений смещений ξ_j вместо точных значений («точными» можно считать смещения ξ_j , вычисленные методом МС). Например, в аналитических расчетах E_d для заряженных дефектов часто используются смещения ξ_j в форме Мотта—Литтлтона [4]. Мы провели расчеты E_d некоторых заряженных дефектов в ЦГК в приближении ЛС по формуле (4) с $E_{др}(2)$ и с ξ_j в форме Мотта—Литтлтона для оболочечной модели иона Дика—Оверхаузера [5]. Результаты расчетов (табл. 2) показывают, что 1) энергии образования вакан-

Таблица 2

Сравнение энергий образования дефектов в ЦГК, вычисленных методом МС и методом ЛС (формулы (2) и (4) в приближении Мотта—Литтлтона)

Кристалл : дефект	$E_{МС}, \text{эВ}$	$E_{ЛС}, \text{эВ}$	$\delta, \%$
LiI : V_k	4.48	4.63	3.4
LiI : V_a	4.62	5.24	13.4
NaBr : V_k	4.85	4.88	0.6
NaBr : V_a	5.22	5.47	4.8
KBr : V_k	4.61	4.66	1.1
KBr : V_a	4.97	5.06	1.8
RbBr : V_k	4.53	4.59	1.3
RbBr : V_a	4.76	4.81	1.1
KBr : $I(K^+)$	-1.40	-1.31	6.4
KBr : $I(Br^-)$	-0.45	+3.55	889

Ошибка $\delta = |(E_{МС} - E_{ЛС}) / E_{МС}| \cdot 100\%$.

сий в ЩГК могут быть вычислены с хорошей точностью (2—5 %); исключения составляют анионные вакансии в кристаллах, где радиусы катионов и анионов сильно различаются (LiI); 2) для дефектов, производящих большие деформации (междоузельные ионы K^+ и Bg^- в KBg), приближение Мотта—Литтлтона вносит дополнительные неточности в определении E_d .

Итак, приближение ЛС в виде функционального соотношения (2) или интегральных соотношений (4)—(5) выполняется для любых дефектов в ЩГК, производящих максимальную деформацию решетки ξ_{\max} , не превышающую 10 % a_0 . Дополнение приближения ЛС формулами Мотта—Литтлтона для смещений ионов ξ_j (при ограничении $\xi_{\max} < 10 \% \cdot a_0$) позволяет рассчитывать энергии образования дефектов в ЩГК «вручную» (без использования ЭВМ) с точностью 2—5 %.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978. 569 с.
- [2] Вараксин А. Н., Колмогоров Ю. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1702—1707.
- [3] Колмогоров Ю. Н., Вараксин А. Н. // Деп. ВИНТИ. 1989. № 2395-B89. 137 с.
- [4] Mott N. F., Littleton M. J. // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. N 2. P. 485—499.
- [5] Dick B. G., Overhauser A. W. // Phys. Rev. 1958. V. 112. N 1. P. 90—103.
- [6] Sangster M. J. L., Atwood R. M. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1978. V. 11. N 8. P. 1541—1555.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
12 сентября 1990 г.