

Электронная структура нанокристалла KCl с краевой дислокацией

© Ю.К. Тимошенко, В.А. Шунина

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

E-mail: yury@tim.vsu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 2 августа 2001 г.)

В приближении сильной связи рассчитана электронная структура релаксированного нанокристалла хлорида калия с краевой дислокацией с самосогласованием по эффективным зарядам и дипольным моментам ионов. Вычислены полные и парциальные локальные плотности состояний. Исследовано влияние релаксации и поляризации на одноэлектронный энергетический спектр.

Электронная структура дислокации в ионных кристаллах довольно слабо изучена, несмотря на широкое использование этих кристаллов в фундаментальных исследованиях и приложениях. Насколько нам известно, опубликовано лишь несколько работ [1–5], в которых экспериментально и теоретически определяются дислокационные уровни в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК). Причем экспериментальные данные довольно трудно адекватно интерпретировать, а результаты теоретических работ существенно противоречат друг другу. Сравним теоретические результаты для кристалла KCl. Согласно [2], отщепление самого нижнего донорного дислокационного уровня от потолка валентной зоны составляет несколько eV (во всяком случае больше 4 eV; более точно сказать трудно, так как, на наш взгляд, данные в таблице и тексте статьи [2] несогласуются друг с другом); акцепторные дислокационные уровни в этой статье не рассматривались. В работе [3] обнаружено, что донорная дислокационная зона расположена в интервале 2.47–2.58 eV над валентной зоной, а акцепторная дислокационная зона находится в промежутке 1.76–1.96 eV ниже дна зоны проводимости. По данным статьи [4], отщепление дислокационных уровней от потолка валентной зоны составляет 0.038 eV, а от дна зоны проводимости — 0.05 eV. В работах [2,3] релаксация решетки, вызываемая дислокацией, не рассматривалась. В [4] для вычисления полей Маделунга использовались координаты ионов в релаксированной решетке с дислокацией, полученные в работе [6]. Расчеты дислокационных уровней проводились в рамках одномерной теории возмущений, как и в [2,3]. Следует отметить, что в [2–4] никоим образом не принимались во внимание поляризационные эффекты, учет которых необходим при рассмотрении дефектов в ЩГК [7].

Расчет электронной структуры полярного кристалла с дислокацией с учетом релаксации и поляризационных эффектов является нетривиальной задачей. Однако ситуация упрощается, если ограничиться нанокристаллом. В настоящей работе рассмотрен электронейтральный нанокристалл KCl из восьми слоев. Верхний слой изображен на рис. 1. Полное число ионов равнялось 344. Как и в работах [2–4], краевая дислокация располагалась в плоскости скольжения $\{1\bar{1}0\}$ с вектором Бюргерса $\langle 110 \rangle$.

Релаксация нанокристалла рассматривалась в рамках модели точечных поляризующихся ионов. В этом приближении потенциальная энергия взаимодействия ионов системы имеет вид

$$W = W_C + W_R + W_{VdW} + W_{pol}, \quad (1)$$

где

$$W_C = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}},$$

$$W_R = \sum_{i < j} b \beta_{ij} \exp \left\{ \frac{r_i + r_j - R_{ij}}{\rho} \right\} g(R_{ij}), \quad (2)$$

$$W_{VdW} = - \sum_{i < j} C_{ij} R_{ij}^{-6} g(R_{ij}). \quad (3)$$

W_C — энергия кулоновского взаимодействия ионов,
 W_R — энергия отталкивания электронных оболочек

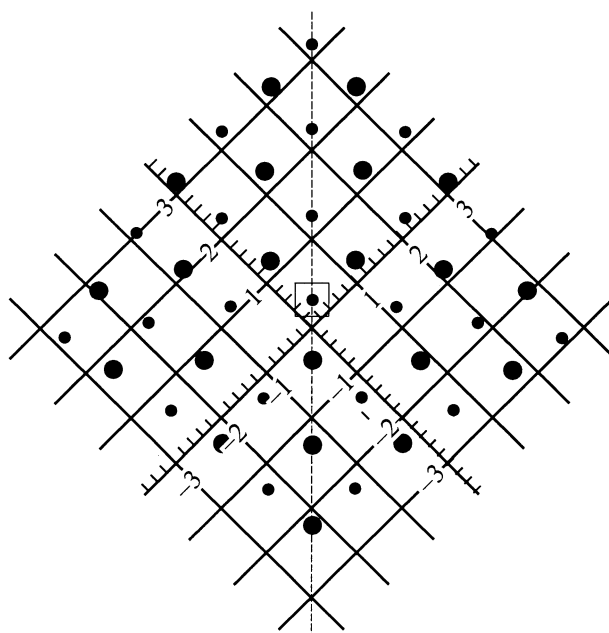


Рис. 1. Верхний слой нанокристалла с краевой дислокацией. Катионы изображены кружками большего размера. По осям отложены координаты в единицах половины постоянной решетки.

ионов, W_{vdw} — энергия Ван-дер-Ваальса с учетом диполь-дипольного взаимодействия, W_{pol} — поляризационный член, q_i — заряд i -го иона, $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ — расстояние между i -м и j -м ионами; β_{ij} , r_i , ρ , C_{ij} , D_{ij} — параметры потенциалов. Функция $g(R_{ij})$ имеет вид [8]

$$g(R) = \begin{cases} 1, & R \leq R_b, \\ (1 - t^3)(1 + 3t + 6t^2), & R_b < R < R_c, \\ 0, & R \geq R_c, \end{cases}$$

где $t = (R - R_b)/(R_c - R_b)$, R_c — радиус обрезания, $R_b < R_c$. Функция $g(R)$ обеспечивает плавный спад к нулю потенциалов W_R и W_{vdw} на интервале $[R_b, R_c]$ и предназначена для предотвращения скачков производных от W_R к W_{vdw} .

В рассматриваемой модели каждый ион представляет собой точечный квазиупругий диполь с электрическим моментом

$$\mathbf{d}_i = \alpha_i \mathbf{E}(\mathbf{R}_i), \quad (4)$$

где α_i — поляризуемость i -го иона, $\mathbf{E}(\mathbf{R}_i)$ — напряженность электрического поля в точке расположения этого иона. Член W_{pol} представляет собой энергию индуцированных квазиупругих диполей [9]

$$W_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{d}_i \mathbf{E}(\mathbf{R}_i)$$

в поле, создаваемом точечными ионами и индуцированными диполями, с напряженностью

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_i) = \mathbf{E}^C(\mathbf{R}_i) + \mathbf{E}^D(\mathbf{R}_i),$$

где

$$\mathbf{E}^C(\mathbf{R}_i) + \sum_{j \neq i} \frac{q_j \mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}^3}, \quad \mathbf{E}^D(\mathbf{R}_i) + \sum_{j \neq i} \left\{ \frac{3(\mathbf{d}_j \mathbf{R}_{ij}) \mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}^5} - \frac{\mathbf{d}_j}{R_{ij}^3} \right\}.$$

Здесь вектор $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ направлен из точки \mathbf{R}_j в точку наблюдения \mathbf{R}_i . Как следует из приведенных выше формул, для каждой пространственной конфигурации ионов индуцированные дипольные моменты должны определяться самосогласованным образом. Необходимые для вычисления (2) параметры даны в табл. 1. Величина эффективного заряда Z получена в наших самосогласованных расчетах [10], а остальные параметры кроме b , R_b и R_c взяты из литературных данных [11–13]. Параметр b определялся из условия минимума потенциальной энергии идеального бесконечного кристалла для экспериментального значения постоянной решетки. Значения параметров R_b и R_c выбраны так, чтобы парные потенциалы отталкивания электронных оболочек и Ван-дер-Ваальса плавно стремились к нулю на отрезке (R_2, R_3) , где R_k — радиус k -й координационной сферы.

В нулевом приближении все моменты квазиупругих диполей полагаются равными нулю. Затем в процессе минимизации потенциальной энергии системы по координатам ионов, которая проводилась методом Флетчера–Ривса [14], дипольные моменты вычислялись самосогласованно. Для построения стартовой пространственной

Таблица 1. Параметры межионного взаимодействия КС1

Параметр	Значение
$r_e, \text{Å}$	3.145
$r_+, \text{Å}$	1.330
$r_-, \text{Å}$	1.810
$\rho, \text{Å}$	0.345
β_{++}	1.250
β_{--}	0.750
β_{+-}	1.000
b, eV	0.163
$C_{++}, \text{eV} \cdot \text{Å}^6$	14.355
$C_{--}, \text{eV} \cdot \text{Å}^6$	114.219
$C_{+-}, \text{eV} \cdot \text{Å}^6$	38.947
$R_b, \text{Å}$	4.600
$R_c, \text{Å}$	5.000
Z	0.979
$\alpha_+, \text{Å}^3$	1.33
$\alpha_-, \text{Å}^3$	2.97

конфигурации нанокристалла использовались данные о геометрии ядра краевой дислокации [4,6].

После расчета геометрии равновесной конфигурации нанокристалла рассматривалась электронная структура. Использовался модифицированный нами метод сильной связи в варианте Слейтера–Костера [15] с самосогласованием по эффективным зарядам и дипольным моментам ионов. Ранее такая схема расчета успешно применялась для исследования электронной структуры полярных нанокристаллов с атомно-шероховатыми поверхностями [15,16]. Параметры Слейтера–Костера, как и в работе [17], были взяты из [18]. В рамках этого подхода диагональные матричные элементы гамильтониана рассчитываются по формуле

$$H_{l\alpha, l\alpha} = H_{l\alpha, l\alpha}^0 + \Delta \tilde{W}_l, \quad (5)$$

где

$$\Delta \tilde{W}_l = -|e|\varphi(\mathbf{R}_l) - W_l^M, \quad (6)$$

$$\varphi(\mathbf{R}_l) = \varphi^C(\mathbf{R}_l) + \varphi^D(\mathbf{R}_l), \quad (7)$$

$$\varphi^C(\mathbf{R}_l) = \sum_{j \neq l} \frac{q_j}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j|}, \quad (8)$$

$$\varphi^D(\mathbf{R}_l) = \sum_{j \neq l} \frac{(\mathbf{d}_j, (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j))}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j|^3}. \quad (9)$$

Здесь l — номер узла, α — тип АО, $\varphi^C(\mathbf{R}_k)$ и $\varphi^D(\mathbf{R}_k)$ — электростатические потенциалы на узле k , обусловленные монополями и наведенными диполями ионов, W_k^M — поле Маделунга на k -м узле в идеальном кристалле. Ионная (инерционная) поляризация учитывается в данном формализме путем использования координат ионов релаксированных нанокристаллов, найденных в рамках

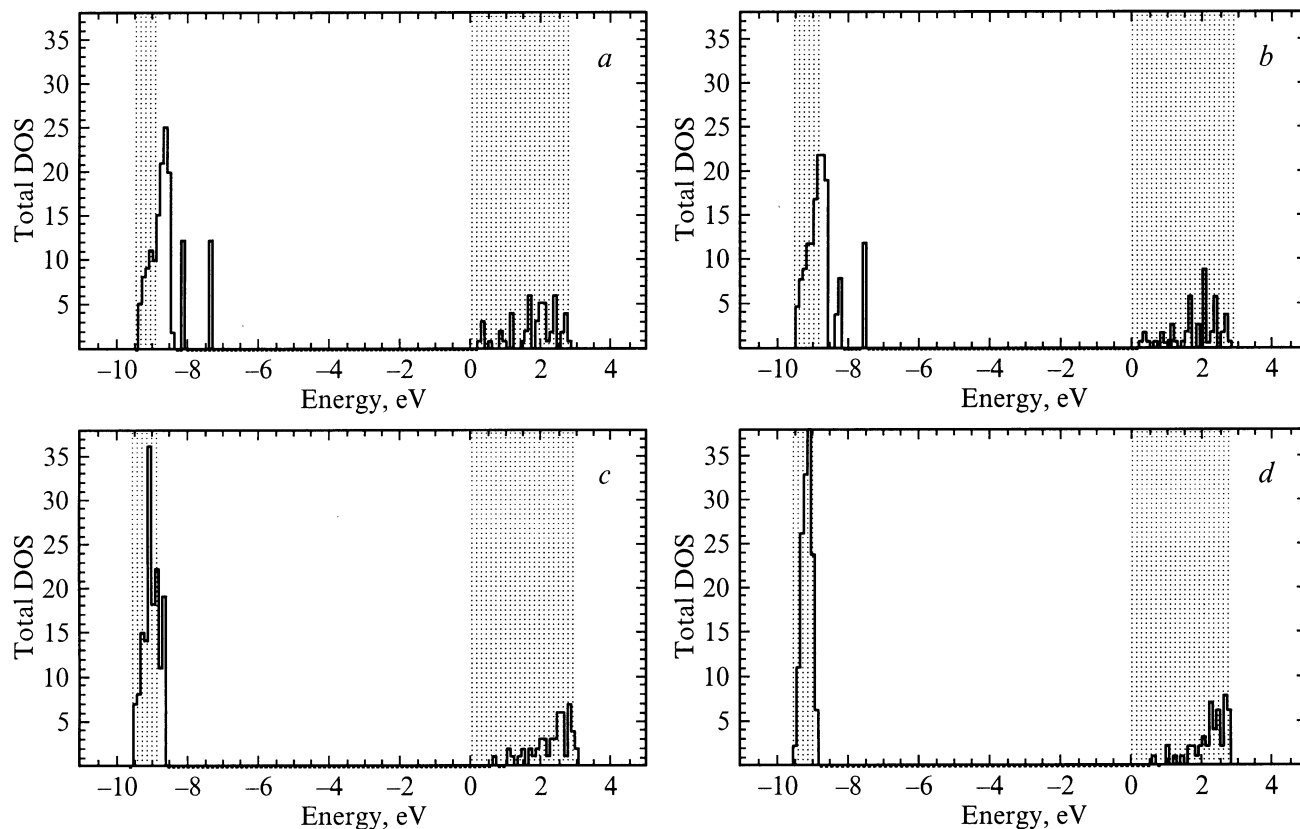


Рис. 2. Гистограммы полных плотностей состояний нанокристалла из 100 ионов в различных приближениях: *a* — несамосогласованный расчет без учета релаксации и поляризации; *b* — самосогласованный расчет без учета релаксации; *c* — самосогласованный расчет с учетом релаксации; *d* — несамосогласованный расчет для фрагмента (кластера) идеального кристалла с матричными элементами из работы [18].

модели точечных поляризующихся ионов. Недиагональные элементы гамильтониана для релаксированных нанокристаллов находились по формуле Харрисона [19]

$$H_{l\alpha,l'\alpha'} = \eta_{\alpha\alpha'} \frac{\hbar^2}{m d_{ll'}^2}, \quad \alpha, \alpha' = s, p. \quad (10)$$

Здесь $l \neq l'$, m — масса электрона, $d_{ll'} = |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|$, $\eta_{\alpha\alpha'}$ — безразмерный параметр Слейтера–Костера.

Формулы (5)–(10) позволяют провести самосогласованный расчет по эффективным зарядам и дипольным моментам ионов. Итерационный процесс продолжался до тех пор, пока максимальное отклонение дипольных моментов на двух соседних итерациях не становилось меньше предварительно заданного δ (в наших расчетах $\delta = 10^{-4}$ Debye). В принципе найденные эффективные заряды и дипольные моменты могли бы быть использованы для перерасчета параметров, входящих в формулы (2), (3), и уточнения координат ионов релаксированного нанокристалла. Однако ввиду отсутствия надежного алгоритма такого перерасчета авторы ограничивались поиском геометрии равновесной конфигурации с использованием только параметров из табл. 1.

Учет поляризационных эффектов при расчете электронной структуры дефектных полярных кристаллов и

нанокристаллов очень важен. Рассмотрим в различных приближениях электронную структуру нанокристалла KCl из 100 ионов, расположенных в виде параллелепипеда размером $5 \times 5 \times 4$. На рис. 2, *a* приведена гистограмма полной плотности состояний (ППС) этого нанокристалла, рассчитанная не самосогласованно, без учета релаксации и поляризации. Из этого рисунка хорошо видно, что имеются занятые состояния, расположенные в области запрещенной зоны идеального кристалла. Самосогласование по эффективным зарядам, но без учета релаксации несколько изменяет вид ППС (рис. 2, *b*). Однако эти изменения не слишком велики. Самосогласованный расчет с учетом релаксации и поляризации приводит к качественным изменениям в ППС. Из рис. 2, *c* видно, что в области запрещенной зоны идеального кристалла отсутствуют глубокие уровни. Для сравнения на рис. 2, *d* приведена ППС кластера из 100 ионов той же формы, моделирующего объемные состояния идеального кристалла. Тонированные полосы на этих рисунках соответствуют валентной зоне и зоне проводимости идеального кристалла KCl, рассчитанном в рамках зонного подхода с теми же параметрами Слейтера–Костера, что и нанокристаллы. Таким образом, пренебрежение релаксационными и поляризационными эффектами приводит к

завышению величин отщеплений локальных уровней от краев зон. Заметим также, что при релаксации катионы и анионы, расположенные в центрах граней, смещаются в глубь нанокристалла. Остальные ионы смещаются похожим образом, т.е. в целом нанокристалл сжимается, что качественно согласуется с данными, приведенными в работе [20].

Таблица 2. Эффективный заряд, компоненты дипольного момента, поправки к диагональным матричным элементам гамильтониана

№	Ион	$Q, e $	d_x, D	d_y, D	d_z, D	$\Delta\tilde{W}, eV$	$\Delta\tilde{W}^0, eV$
1	Cl ⁻	-0.980	-0.865	-0.197	-0.197	0.344	3.829
2	K ⁺	0.979	-0.111	0.082	0.082	0.262	-1.037
3	Cl ⁻	-0.979	-0.251	-0.186	-0.186	0.227	1.812
4	K ⁺	0.979	-0.036	0.065	0.065	0.157	-1.569
5	Cl ⁻	-0.979	-0.182	-0.192	-0.192	0.113	1.569
6	K ⁺	0.979	-0.058	0.055	0.055	0.101	-1.812
7	Cl ⁻	-0.979	-0.467	-0.210	-0.210	-0.080	1.037
8	K ⁺	0.981	-0.253	0.067	0.067	0.005	-3.829

Самосогласованный расчет ППС с учетом релаксации и поляризации нанокристаллов с краевой дислокацией показал, что в области запрещенной зоны идеального кристалла имеются заполненные уровни. Верхний заполненный уровень расположен выше потолка валентной зоны идеального кристалла примерно на 0.27 eV (рис. 3). Из анализа орбитальных коэффициентов для этих уровней следует, однако, что соответствующие состояния локализованы в основном вблизи граничных ионов нанокристалла, а не в области линии дислокации. Из расчетов парциальных локальных плотностей состояний для ионов на линии дислокации в объеме нанокристалла видно (рис. 4), что эти плотности имеют резкие пики в области зонных состояний, а не в запрещенной зоне. Это свидетельствует о том, что возмущение на линии дислокации не слишком велико. Обратимся к табл. 2. В ней приведены эффективные заряды, компоненты дипольных моментов и поправки (6) к диагональным матричным элементам гамильтониана для ионов на линии дислокации ($\Delta\tilde{W}$ вычислена для релаксированного нанокристалла с учетом поляризации, а $\Delta\tilde{W}^0$ — для стартовой конфигурации без учета поля диполей). Линия дислокации, как и в работе [4], проходит через ион, заключенный на рис. 1 в квадрат, и совпадает с осью OX . Ионы 1 и 8 находятся на противоположных поверхностных гранях, а ионы 4 и 5 наиболее удалены от поверхностей. Нанокристалл имеет симметрию C_{2v} , поэтому приведенные в таблице величины не обладают симметрией даже по абсолютной величине относительно перпендикулярной линии дислокации плоскости, расположенной между четвертым и пятым слоем (за исключением поправок $\Delta\tilde{W}^0$, соответствующих нерелаксированному нанокристаллу). Значения эффективных зарядов поверхностных и объемных ионов отличаются

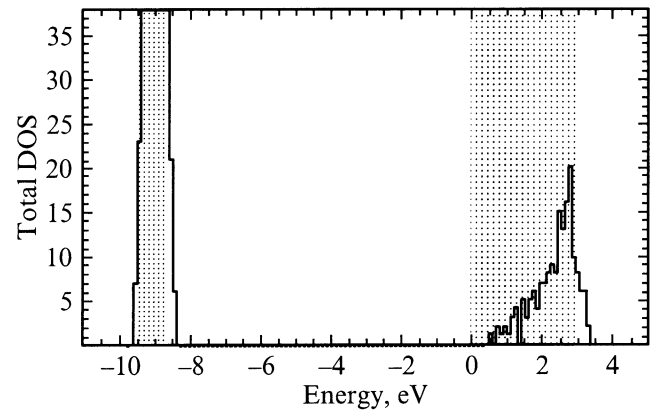


Рис. 3. Гистограмма полной плотности состояний нанокристалла из 344 ионов с краевой дислокацией.

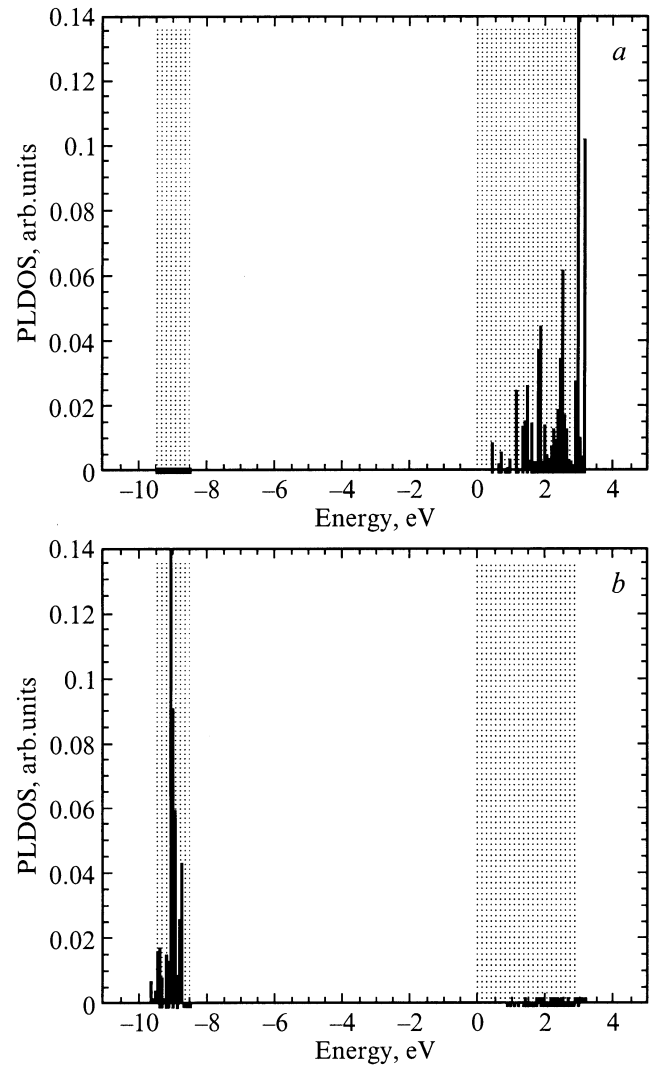


Рис. 4. Парциальные локальные плотности состояний (ПЛПС) для ионов на линии дислокации в объеме нанокристалла. *a* — ПЛПС для 4s-орбиталей калия, *b* — ПЛПС для 3p-орбиталей хлора.

незначительно. Это характерно для метода сильной связи в варианте Слейтера–Костера, на что обращалось внимание в [17]. Дипольный момент иона хлора в месте выхода дислокации на поверхность не слишком сильно отличается по модулю от дипольного момента иона хлора на поверхности (100) кристалла хлорида натрия [21]. При удалении в глубину нанокристалла модуль дипольного момента уменьшается. Поправки к диагональным матричным элементам гамильтониана для ионов линии дислокации, возникающие из-за суммарного эффекта перераспределения зарядовой плотности и возникновения наведенных диполей при релаксации, весьма ощутимы: $\Delta\tilde{W}$ меньше $\Delta\tilde{W}^0$ по абсолютной величине как минимум на порядок, что и объясняет вид парциальных локальных плотностей состояний на рис. 4.

Таким образом, если экстраполировать наши результаты на бесконечный кристалл, то, скорее всего, локализованные на ионах дислокации состояния будут псевдо-локального, а не локального типа. Наиболее близкими к нашим данным являются результаты работы [4].

Список литературы

- [1] С.З. Шмурак, Ф.Д. Сенчуков. ФТТ **15**, 10, 2976 (1973).
- [2] А.И. Губанов. ФТТ **21**, 3, 730 (1979).
- [3] М.И. Молоцкий. Кинетика и катализ **22**, 5, 1153 (1981).
- [4] А.А. Кусов, М.И. Клиnger, В.А. Закревский. ФТТ **31**, 7, 67 (1989).
- [5] С.З. Шмурак. ФТТ **41**, 12, 2139 (1999).
- [6] J. Eisenblatter. Phys. Stat. Solid. **31**, 1, 71 (1969).
- [7] Р.А. Эварестов, Е.А. Котомин, А.Н. Ермошкин. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Зинатне, Рига (1983). 287 с.
- [8] J. Mei, J.W. Davenport, G.V. Fernando. Phys. Rev. **B43**, 6, 4653 (1991).
- [9] И.Е. Тамм. Основы теории электричества. Наука, М. (1966). 524 с.
- [10] W.D. Wilson, K.D. Hatcher. Phys. Rev. **161**, 3, 888 (1967).
- [11] M.J.L. Sangster, M. Dixon. Adv. Phys. **25**, 3, 247 (1976).
- [12] J. Tesson, A. Kahn, W. Shockley. Phys. Rev. **92**, 7, 890 (1953).
- [13] Б. Банди. Методы оптимизации. Вводный курс. Радио и связь, М. (1984). 128 с.
- [14] J.C. Slater, G.F. Koster. Phys. Rev. **94**, 6, 1498 (1954).
- [15] В.А. Шунина. Автореф. канд. дис. Воронеж (1996). 142 с.
- [16] Ю.К. Тимошенко, В.А. Шунина, А.Н. Латышев. Изв. РАН **61**, 5, 961 (1997).
- [17] Ю.К. Тимошенко, В.А. Шунина, А.Н. Латышев. ФТТ **37**, 6, 1569 (1995).
- [18] Г.С. Завт, Н.Н. Кристофель, Б.В. Шуличенко, С.З. Хаин. Препринт ИФ АН ЭССР. FAI-4. Тарту (1970). 28 с.
- [19] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 2. Мир, М. (1983). 332 с.
- [20] М. Грин, М.Дж. Ли. В кн.: Поверхностные свойства твердых тел. Мир, М. (1972). С. 157.
- [21] T. Yanagihara, K. Yomogita. Surface Sci. **219**, 2, 407 (1989).