

УДК 539.2

© 1991

КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ CsCl, CsBr, CsI

И. Ф. Бижметов, А. Б. Соболев

Представлены результаты расчетов электронной структуры идеальных кристаллов CsCl, CsBr, CsI самосогласованным методом рассеянных волн (ССП—РВ). Впервые использован ряд методических улучшений ССП—РВ метода в описании структуры заполненных зон. Сравнение полученных результатов с экспериментом и зонными расчетами позволило получить, с одной стороны, новую информацию о структуре зон исследуемых кристаллов, а с другой — оценить корректность использования кластерного приближения в данном классе объектов.

Структура заполненных зон щелочно-галогидных кристаллов со структурой CsCl (CsCl, CsBr, CsI) к настоящему времени изучена достаточно полно как экспериментально [1, 2], так и теоретически [3-5]. Теоретические работы [4, 5] выполнены зонными линеаризованными методами. Кластерные расчеты данных кристаллов отсутствуют. Естественно, кластерные методы являются менее информативными в плане изучения электронной структуры идеального кристалла по сравнению с зонными расчетами. Однако описание собственных и примесных дефектов, а также, например, остовой дырки, участвующей в процессе рентгеновского или кросс-люминесцентного перехода, требует применения локальных, в частности кластерных, подходов, моделирующих фрагменты исходной кристаллической структуры. С точки зрения расчетов простейшим дефектом в этом случае является сам фрагмент идеального кристалла, описываемый в рамках кластерной модели.

1. Модель

В работе использован ССП—РВ метод в модели «кристаллического кластера» [6], позволяющий корректно, с точки зрения учета кулоновских взаимодействий, внедрить кластер в кристалл. Рассчитывались кластеры $[\text{Cs}_8\text{Cs}_6\text{Cs}_{12}]^{11+} = [\text{Cs}_{19}\text{A}_8]^{11+}$ ($\text{A} = \text{Cl, Br, I}$), имеющие точечную симметрию O_h и включающие три координационные сферы относительно позиции катиона в кристалле. Радиусы МТ-сфер выбирались в соответствии с критерием Нормана [7]. По известной схеме [8] проводилось отнесение части электронной плотности, расположенной в области II кластера, к МТ-сферам ионов, входящих в кластер. В самосогласование включались $\text{Cs}5p$ и внешние s - и p -оболочки аниона. Использовалась локальная форма обменно-корреляционного потенциала, предложенная в [9]. Как известно, расчетные энергии основного состояния в приближении функционала локальной плотности (ФЛП) являются не очень хорошим приближением к оценке энергий одночастичных возбуждений [10], что связано с неадекватностью локального приближения к обменно-корреляционному потенциалу. Кластерная модель позволяет использовать способы коррекции потенциала на «самовзаимодействие» (СВК), развитые первоначально для атомов [11, 12]. Как показал анализ

расчетов [³⁻⁵], а также экспериментальных данных [^{1, 2}], релятивистские эффекты в изучаемых кристаллах носят квазиатомный характер и для их учета при кластерном расчете можно воспользоваться «атомными» формулами, предложенными в [¹³]. Были проведены расчеты атомов Cs, Cl, Br, I по известной атомной ФЛП программе [¹⁴] с учетом релятивистских поправок и СВК. Анализ результатов расчетов атомов показал, что введение СВК-поправок значительно улучшает согласие энергий одноэлектронных уровней и экспериментальных данных, особенно если рассматривать относительное положение уровней. «Оставшаяся» погрешность в описании энергий связи, по-видимому, определяется характером приближения к эффективному потенциалу, а также зависит от степени локализации орбиталей и, в частности, различна, во-первых, для *1s*- и других основных *s*-орбиталей, во-вторых, для *p*- и *d*-орбиталей.

Обычно в кластерных расчетах используется так называемое приближение «замороженного» остова, т. е. в самосогласование включаются только внешние электроны аниона и катиона, а часть электронной плотности, соответствующая «остовным» орбиталам, сохраняется в процессе ССП расчета «атомный» характер. Таким образом, относительное положение области одноэлектронного спектра, соответствующей остовным орбиталам, не изменяется в процессе самосогласования валентных орбиталей. В данной работе использовалось приближение «оттаявшего» остова. При этом на каждой итерации пересчитывались одноэлектронные энергии остовных уровней, а также электронная плотность, соответствующая «остовным» орбиталам. Очевидно, что эффект релаксации остова является существенным при описании РФС, РЭС, ОЭС спектров.

2. Результаты расчетов

Результаты расчетов кластеров $[Cs_{19}A_8]^{11+}$ ($A=Cl, Br, I$), моделирующих электронную структуру кристаллов CsCl, CsBr и CsI, приведены на рис. 1—3. В колонке *a* каждого рисунка приведена одноэлектронная энергетическая диаграмма, полученная в рамках ФЛП приближения, *b* — ФЛП с учетом СВК, *c* — ФЛП—СВК с учетом релятивистских поправок, *г* — результаты зонных ЛМТО релятивистских расчетов [²]. Для удобства сравнения результатов расчетов с результатами ЛМТО расчетов вершины валентных зон совмещены. Заполненные состояния кластеров делятся на три группы (без учета спин-орбитального расщепления), разделенные энергетической щелью. Нижняя группа включает 4 состояния, заполненные 16 электронами, и практически полностью обусловлена внешними *s*-состояниями аниона (вклад области II $\sim 2\%$). Выше по энергии расположена группа из 23 состояний, заполненная 114 электронами, образованная Cs5*p* состояниями (8%-ный вклад области II). Валентная зона, включающая 10 состояний, заселенных 48 электронами, формируется внешними *p*-состояниями аниона (вклад области II $\sim 10\%$). Детальный анализ парциального состава состояний этой зоны показывает, что при построении модельной локальной плотности состояний в каждом из кристаллов имеется характерное расщепление ~ 0.5 эВ, связанное с гибридизацией волновых функций анионов, образующих данную группу состояний. Причем если дно зоны образовано состояниями «связывающего» типа, сравнительно широко делокализованными, то потолок зоны образован «антисвязывающими» состояниями, хорошо локализованными в позиции аниона. Так, например, в кластере $[Cs_{19}A_8]^{11+}$, моделирующем идеальный кристалл CsCl, дно Cl3*p* зоны образовано e_g -состоянием с вкладом области II $\sim 10.2\%$, а потолок зоны — t_{2g} -состоянием с вкладом межатомной области $\sim 4.8\%$. При учете спин-орбитального расщепления качественное разделение на состояния «связывающего» и «антисвязывающего» типа сохраняется при некотором увеличении степени локализации электронной плотности в МТ-сферах. Величины спин-орбитального расщепления *p*-состояний аниона (не показаны на рисунках из-за малой

величины) и Cs5p остовных состояний соответствуют таковым, полученным для атомов, а также хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными данными.

На каждой итерации рассчитывались энергии всех остовных уровней каждого иона, при этом их положение относительно верхнего заполнен-

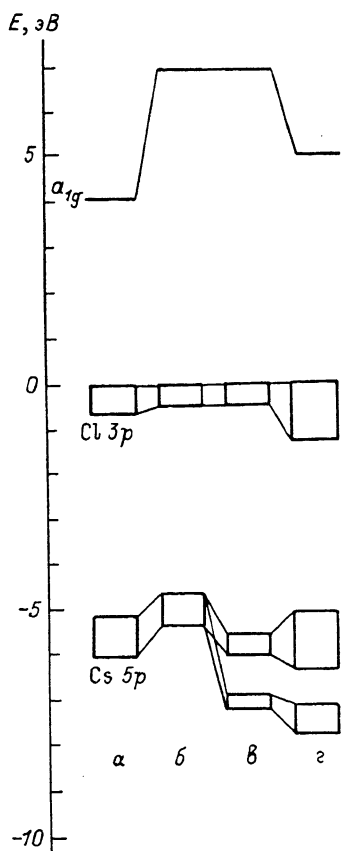


Рис. 1. Сравнение энергетических диаграмм для кластера $[Cs_{19}Cl_8]^{11+}$.

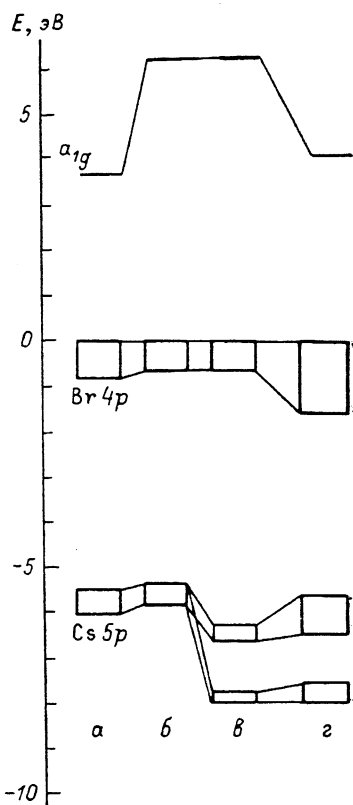


Рис. 2. Сравнение энергетических диаграмм для кластера $[Cs_{19}Br_8]^{11+}$.

ного уровня соответствующего иона хорошо совпадает с соответствующими величинами для атомов.

Как видно из рис. 1—3, учет СВК ведет, во-первых, к изменению относительного положения зон, которое мало для состояний, включенных

Сопоставление расчетных и экспериментальных величин

Кристалл	E_g		Ширина ВЗ		Ширина Cs5p зоны		Разность порогов ионизации ВЗ и Cs5p зоны	
	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.
CsCl	7.02	8.3	0.51	1.8 ± 0.3	1.67	3.1 ± 0.3	5.50	5.8
CsBr	6.27	7.3	0.72	2.1 ± 0.3	1.70	3.1 ± 0.2	6.19	6.6
CsI	5.2	6.4	0.75	2.4 ± 0.3	1.60	3.1 ± 0.3	7.43	7.6

в самосогласование, но значительно для остовных орбиталей. Погрешность в определении энергии связи орбиталей составляет в среднем $\sim 5\%$ и определяется теми приближениями, в рамках которых проводятся рас-

четы, — и в первую очередь ФЛП. Во-вторых, происходит сужение соответствующих зон, при этом еще больше ухудшается согласие с результатами зонных расчетов (рис. 1—3). Однако необходимо отметить, что учет СВК-коррекции проводился в первом приближении теории возмущения. При включении СВК в самосогласование положение центров зон, по-видимому, сильно не изменится, в то же время возможно некоторое уширение зон. В целом энергетические диаграммы, полученные с учетом СВК и релятивистских поправок, хорошо согласуются с результатами зонных расчетов.

В таблице результаты расчетов кристаллов CsCl, CsBr, CsI сопоставлены с данными ультрафиолетовой электронной спектроскопии (УФС) [1]. Анализ таблицы показывает, что в кластерном расчете с учетом СВК и релятивистских поправок верно отражается тенденция изменения ширины запрещенной зоны E_g и ширины валентной зоны ΔE_v при переходе от CsCl к CsI, а именно уменьшение E_g и увеличение ΔE_v . При расчете энергии нижней вакантной орбитали a_{1g} использовалась СВК коррекция, ведущая к уменьшению энергии a_{1g} орбитали на величину ~ 1.5 эВ для всех кристаллов. В рамках ФЛП приближения ширина валентной зоны, полученная в кластерном расчете, недооценивает экспериментальную величину, что связано с неадекватностью ФЛП приближения к оценке энергии межзонного поглощения, поскольку аналогичная недооценка имеет место и в зонных ФЛП расчетах. Использование СВК ведет к коррекции одноэлектронного спектра иона, при этом следствием расчета является уменьшение ширины валентной зоны. Ширина Cs5p зоны с учетом спин-орбитального расщепления изменяется незначительно (~ 0.1 эВ), что согласуется с данными эксперимента [1]. С учетом СВК получена хорошая оценка разности порогов ионизации валентной зоны и Cs5p зоны (см. таблицу), что позволяет предположить, что в рамках данного метода возможно корректное описание кросс-люминесцентного перехода в кристаллах CsCl, CsBr.

В заключение авторы выражают признательность за полезные обсуждения В. А. Лобачу и Я. А. Валбису.

Список литературы

- [1] Smith J. A., Pong W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 12 P. 5931—5936.
- [2] Nosenzo L., Reguzzoni E. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 4. P. 2314—2320.
- [3] Satpathy S., Christensen N. E., Jepsen O. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 10. P. 6793—6799.
- [4] Satpathy S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12. P. 8706—8715.
- [5] Goalwin P. W., Kunz A. B. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 11. P. 5795—5801.
- [6] Brescansin L. M., Ferreira L. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3415—3421.
- [7] Norman J. C. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 4. P. 4630—4635.
- [8] Case D. A., Karplus M. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. N 1. P. 33—38.
- [9] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200—1210.
- [10] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста. М., 1987. 407 с.

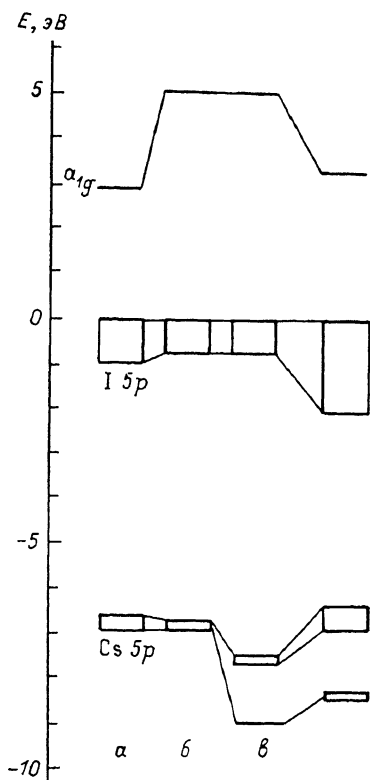


Рис. 3. Сравнение энергетических диаграмм для кластера $[Cs_1, I_8]^{11+}$.

- [11] Perdew J. P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048—5079.
- [12] Perdew J. P., Norman M. R. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 10. P. 5445—5450.
- [13] Wood J. H., Boring A. M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 6. P. 2701—2711.
- [14] Desclaux J. P. // Comput. Phys. Comm. 1969. V. 1. P. 216.

Уральский политехнический институт
Свердловск

Поступило в Редакцию
4 мая 1990 г.
В окончательной редакции
16 августа 1990 г.

