

Расчеты из первых принципов электронной структуры и пластических свойств кристаллов CsCl, CsBr и CsI

© А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, А.С. Макаров, А.Н. Величко

Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: kay@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 28 октября 2004 г.)

Представлены результаты исследования электронной структуры и пластических свойств ряда щелочно-галогидных кристаллов (CsCl, CsBr и CsI). Расчеты из первых принципов проводились с использованием приближений Хартри–Фока и теории функционала плотности. Использовались различные схемы обменно-корреляционного функционала, включая технику гибридного обмена. Результаты, полученные пятью методами, сравниваются с имеющимися экспериментальными данными. Проанализированы тенденции изменения зонных параметров и пластических свойств в рассматриваемом ряду объектов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-16463а.

Интерес к щелочно-галогидным кристаллам обусловлен их особым положением как модельных объектов в физике твердого тела. Наиболее значительная особенность электронной структуры кристаллов с кристаллической структурой CsCl связана с наличием энергетической щели E_{g2} между заполненными состояниями аниона и катиона, которая значительно меньше ширины „основной“ запрещенной зоны E_{g1} . Именно это обстоятельство делает возможным наблюдение остовно-валентных переходов, или кросс-люминесценции (КРЛ). Условием возникновения КРЛ является наличие дырки в остовной зоне, а сам спектр КРЛ определяется излучательными переходами электронов из валентной зоны, образованной в основном p -состояниями ионов галогенов, в верхнюю катионную остовную зону, где расположена дырка [1]. Для количественного описания механизма КРЛ полезными являются расчеты электронной структуры указанных кристаллов. Прогресс в теории электронного строения позволяет в настоящее время получать более надежные, чем раньше [2,3], данные о зонной структуре диэлектриков.

В настоящей работе представлены результаты исследования зонной структуры и пластических свойств кристаллов CsCl, CsBr и CsI. Расчеты проводились в рамках *ab initio* метода линейных комбинаций атомных орбиталей, основанного на приближении Хартри–Фока (HF) и реализованного в комплексе программ CRYSTAL98 [4,5]. Использовался также программный комплекс Wien2k, реализующий вычисления по методу расширенных плоских волн и линейаризованных расширенных плоских волн (LAPW/APW + lo), основанный на теории функционала плотности (DFT) [6].

Одно из достоинств программы CRYSTAL98 заключается в возможности проводить расчеты электронной структуры как в рамках HF-приближения, так и на основе DFT. При этом существует вариант использования гибридного метода, когда на „точное“ HF-решение накладываются DFT-обмен и корреляция. В этом случае применяются идентичные базисные наборы (BS)

и другие вычислительные параметры. Эти особенности CRYSTAL98 являются уникальными, поскольку дают возможность в рамках одного программного кода с использованием нескольких методов проанализировать различные аспекты микроскопических и макроскопических характеристик исследуемых объектов [7]. При описании электронной подсистемы атомов (ионов) применялись базисные наборы функций гауссова типа (GTF) с соответствующими экспонентами и коэффициентами сжатия [4]. Для тяжелых ионов использовались эффективные остовные потенциалы (ECP), которые позволяют заменить точное описание волновых функций остовных электронов эффективными потенциалами, тем самым уменьшая время вычисления [8].

Wien2k использует смешанный базисный набор. Основным является базис LAPW, а вычисление „тяжелых“ для LAPW состояний (валентные d - и f -состояния, состояния в атомах, имеющих muffin-tin (MT) сферу, значительно меньшую других сфер в ячейке) производится с помощью APW + lo . Такой прием позволяет существенно повысить эффективность расчета (точность/вычислительные затраты) [6].

Кристаллы CsCl, CsBr и CsI относятся к кристаллам со структурой простой кубической решетки, пространственная группа $Pm\bar{3}m$. Примитивная ячейка состоит из двух атомов с координатами (0,0,0) — Cs — и (1,1,1)($a/2$) — галоген (где a — параметр решетки).

Для цезия в CRYSTAL98 во всех кристаллах использовались ECP с валентным BS из шести функций (4, 1 и 1 GTF для $5sp$ -, $6sp$ - и $7sp$ -оболочек). Для Br, I также использовались ECP и BS с четырьмя функциями (3, 1 GTF для валентной sp - и одной незаполненной sp -оболочки). Для Cl взят полный BS из девятнадцати функций (8,6,3,1 и 1 GTF для $1s$ -, $2sp$ -, $3sp$ -, $4sp$ -, $5sp$ -оболочек соответственно) [9]. С использованием этих BS были вычислены полные энергии и электронные структуры для всех трех кристаллов в рамках ряда приближений: приближения HF, теории функционала плотности, а также в рамках гибридной схемы по

Равновесные параметры решетки a (Å), объемные модули упругости B (GPa), зонные параметры E_{g1} , ΔE_v , E_{g2} (eV) и эффективные заряды Q (e) ионов для кристаллов CsCl, CsBr и CsI, рассчитанные в рамках HF- и DFT-приближений

Кристалл	Параметр	HF	B3PW	LDA	PWGGA	Wien2k	Эксперимент
CsCl	a	4.437	4.360	4.180	4.390	4.160	4.120 [2]
	B	14.6	13.0	23.7	11.6	19.2	19.8 [15]
	E_{g1}	12.4	6.2	4.6	4.4	5.5	7.9 [16]
	ΔE_v	0.93	0.90	1.17	0.85	1.3	1.8 [16]
	E_{g2}	5.5	5.3	4.4	5.4	4.3	4.0 [16]
	Q_{Cs^+}	+0.994	+1.054	+1.074	+1.071	—	—
	Q_{Cl^-}	-1.006	-0.946	-0.926	-0.929	—	—
	CsBr	a	4.713	4.615	4.400	4.619	4.330
B		12.9	10.4	17.5	10.7	14.5	18.0 [15]
E_{g1}		12.3	6.3	4.5	4.8	4.6	7.3 [16]
ΔE_v		1.04	0.99	1.31	0.93	1.4	2.1 [16]
E_{g2}		6.5	5.9	4.9	5.8	4.9	4.5 [16]
Q_{Cs^+}		+1.007	+1.035	+1.076	+1.054	—	—
Q_{Br^-}		-0.993	-0.965	-0.924	-0.946	—	—
CsI		a	5.018	4.840	4.630	4.860	4.610
	B	12.1	9.5	16.3	9.6	13.7	14.4 [15]
	E_{g1}	11.6	6.1	4.3	4.7	3.8	6.5 [16]
	ΔE_v	1.24	1.24	1.58	1.14	2.1	2.4 [16]
	E_{g2}	7.6	6.3	5.3	6.2	4.5	5.2 [16]
	Q_{Cs^+}	+1.006	+1.027	+1.064	+1.044	—	—
	Q_{I^-}	-0.994	-0.973	-0.936	-0.956	—	—

алгоритму, описанному выше. В DFT-вычислениях использовались приближения локальной плотности (LDA) с Dirac-Slater обменом [10] и Vosko-Wilk-Nusair корреляцией [11], градиентное приближение к обмену и корреляции в варианте GGA (GGA — Generalized Gradient Approximation), предложенное Perdew и Wang (PWGGA) [12]. При вычислениях гибридным методом применялась градиентная коррекция обменного функционала по Becke [13] в рамках HF-обмена. При этом вместе с гибридным обменным потенциалом использовалась градиентная коррекция корреляционного потенциала по Perdew и Wang (B3PW). Для DFT-вычислений обменный и корреляционный потенциалы расширялись в рамках вспомогательного BS (Auxiliary Gaussian BS) [5].

При вычислениях с помощью Wien2k радиусы МТ-сфер атомов выбирались равными; их значения находились из условия совпадения значения постоянной решетки с экспериментальным значением при минимизации полной энергии. Использовался обменно-корреляционный потенциал GGA по Perdew-Burke-Ernzerhof [14] с энергией разделения основных и валентных состояний -8.16 eV.

Объемный модуль упругости был рассчитан по кривым, описывающим зависимость полной энергии от относительной деформации элементарной ячейки, полученным из вычисленной зависимости $E(a)$, где a — расчетная постоянная решетки.

Как CRYSTAL98, так и Wien2k позволяют определить упругие постоянные, характеризующие пластические свойства кристаллов при деформации элементар-

ной ячейки, с использованием тензора деформации

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

В результате аппроксимации полученных кривых зависимости энергии от относительной деформации находятся упругие постоянные кристаллов.

Для простой кубической решетки существует всего три независимых компонента тензора упругих постоянных: C_{11} , C_{12} и C_{44} . При этом для кубической сингонии удобно использовать сочетание упругих постоянных — объемный модуль упругости, который был рассчитан для рассматриваемых кристаллов по формуле [5]

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}.$$

Расчеты электронного строения и упругих свойств проводились для равновесного параметра решетки, полученного минимизацией полной энергии, для каждой схемы вычисления отдельно (см. таблицу).

Зонные структуры и модельные плотности состояний (DOS), полученные в рамках всех используемых в работе расчетных схем, для исследуемых кристаллов качественно одинаковы.

Для краткости нами представлены графические данные по электронной структуре только для гибридной схемы B3PW. Зонная структура рассматриваемых кристаллов представлена на рис. 1, модельные плотности состояний для валентной зоны и квазиистовных подзон приведены на рис. 2.

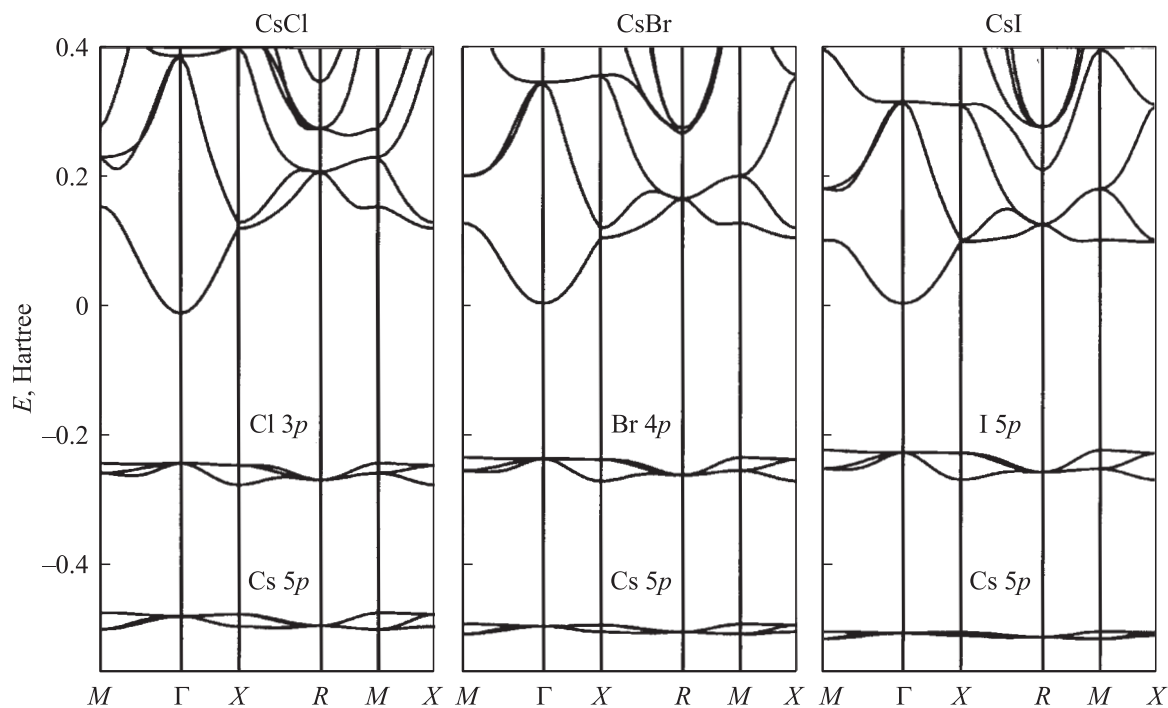


Рис. 1. Зонная структура кристаллов CsCl, CsBr и CsI (гибридная схема расчета ВЗРВ). Состояния в области отрицательных энергий относятся к валентной и квазиистовным зонам, в области положительных энергий — к зоне проводимости.

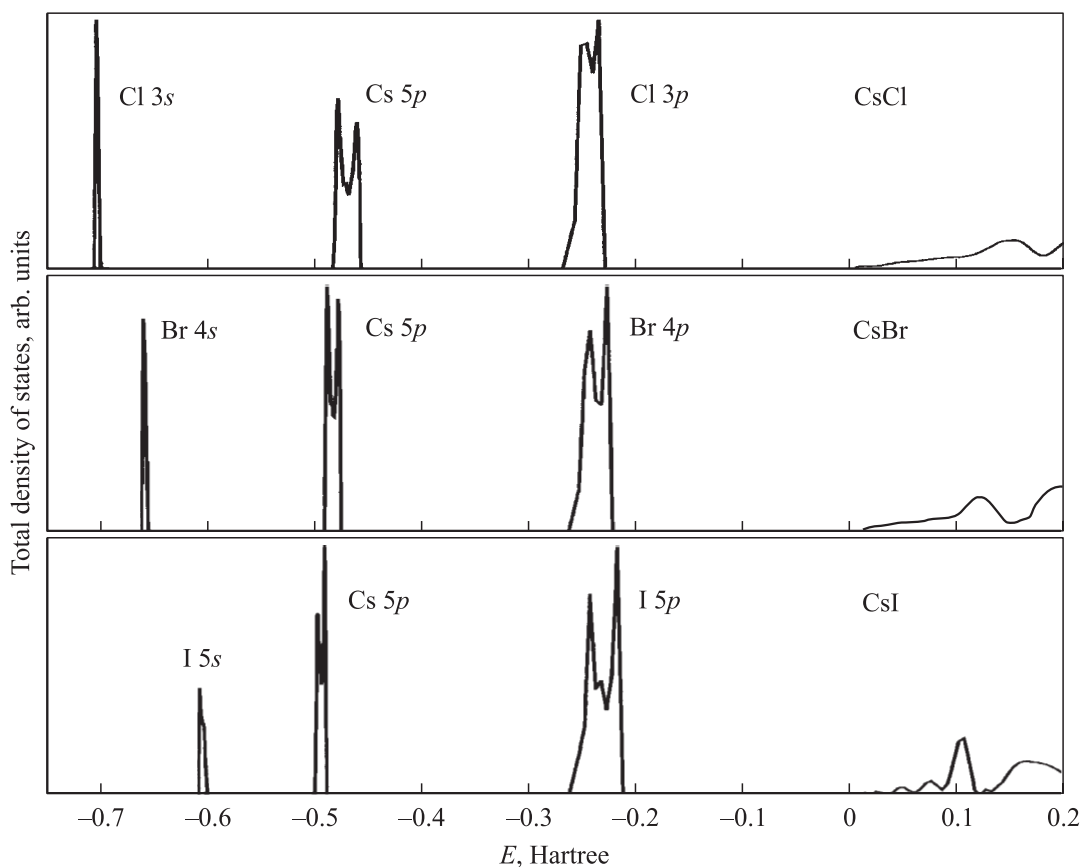


Рис. 2. Модельные плотности состояний для валентной зоны и квазиистовных подзон кристаллов CsCl, CsBr и CsI (гибридная схема расчета ВЗРВ). Состояния в области отрицательных энергий относятся к валентной и квазиистовным зонам, в области положительных энергий — к зоне проводимости.

Валентная зона для CsCl формируется $Cl\ 3p$ -оболочкой, для CsBr — $Br\ 4p$ -оболочкой, для CsI — $I\ 5p$ -оболочкой (p -оболочками галогенов); $Cs\ 5p$ -оболочка во всех кристаллах формирует верх остоной зоны.

В таблице приведены эффективные заряды, найденные на основе распределения плотности заряда по Малликену, а также интегральные данные по зонной структуре, полученные с помощью различных приближений, и соответствующие им экспериментальные результаты, полученные методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [16].

Видно, что HF-расчеты без дополнительных приближений существенно переоценивают E_{g1} для всех трех кристаллов, тогда как DFT-вычисления недооценивают эту величину. Эти тенденции характерны для используемых методов при моделировании электронной структуры широкозонных диэлектриков. Самые реалистичные ширины запрещенной зоны были получены с использованием гибридного функционала B3PW, что находится в согласии с результатами по ряду других объектов [17,18].

Анализ данных таблицы и DOS (рис. 2) показывает, что методы адекватно отражают тенденцию изменения зонных параметров в ряду CsCl, CsBr и CsI: уменьшение ширины запрещенной зоны E_{g1} , увеличение ширины валентной зоны ΔE_v , увеличение второй энергетической щели кристалла E_{g2} и уменьшение ширины остоной зоны $\Delta Cs\ 5p$.

Характерное изменение ΔE_v в ряду рассматриваемых кристаллов связано с увеличением степени перекрытия волновых функций анионов с ростом их ионных радиусов при возрастании постоянной решетки. Для катиона наблюдается обратная тенденция. В ряду соединений с увеличением постоянной решетки уменьшается ширина зоны $\Delta Cs\ 5p$ вследствие уменьшения степени перекрытия волновых функций.

Эффективные заряды Q , полученные из распределения плотности заряда по Малликену, свидетельствуют о чисто ионном характере химической связи в данных соединениях (см. таблицу).

Расчетные данные по пластическим свойствам важны с точки зрения возможности описания макроскопических физических свойств из первых принципов. Кроме того, в данном случае степень адекватности расчетных данных соответствующим экспериментальным значениям характеризует корректность используемых базисных наборов. Результаты расчетов объемных модулей упругости (см. таблицу) неплохо отражают экспериментально наблюдаемые тенденции изменения упругих модулей при переходе от CsCl к CsI.

В целом полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. При этом „чистые“ HF-расчеты традиционно дают существенно завышенные значения ширины запрещенной зоны, но точно отражают полную энергию системы. Гибридная схема дает более реалистичные результаты с точки зрения оптического эксперимента.

Проведенные расчеты показывают, что переходы из $Cs\ 5p$ -зоны в валентную зону соответствуют области прозрачности кристаллов CsCl, CsBr и CsI и определяют процесс КРЛ при эффективном создании остовных дырок в зоне $Cs\ 5p$.

Список литературы

- [1] П.А. Родный. ФТТ **34**, 7, 1975 (1992).
- [2] S. Satpathy. Phys. Rev. B **33**, 12, 8706 (1986).
- [3] И.Ф. Бикметов, А.Б. Соколов. ФТТ **33**, 1, 268 (1991).
- [4] R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani, V.R. Saunders. Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 1, 63 (2000).
- [5] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson. CRYSTAL98. User's Manual. University of Torino, Torino (1998).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. Computer Code Wien2k. Technische Universität Wien, Austria (2001).
- [7] R.A. Evarestov, S. Piskunov, E.A. Kotomin, G. Borstel. Phys. Rev. B **67**, 6, 064 101 (2003).
- [8] P.J. Hay, W.R. Wadt. J. Chem. Phys. **82**, 1, 270 (1985).
- [9] http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/ptable.html.
- [10] Дж. Слэтер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. Мир, М. (1978).
- [11] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nuzair. Can. J. Phys. **58**, 8, 1200 (1980).
- [12] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B **45**, 23, 13 244 (1992).
- [13] A.D. Becke. Phys. Rev. A **38**, 6, 3098 (1988).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [15] W.N. Mei, L.L. Boyer, M.J. Mehl, M.M. Ossowski, H.T. Stokes. Phys. Rev. B **61**, 17, 11 425 (2000).
- [16] J.A. Smith, W. Pong. Phys. Rev. B **15**, 12, 5931 (1975).
- [17] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison. Chem. Phys. Lett. **342**, 3–4, 397 (2001).
- [18] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel. Comp. Mater. Sci. **29**, 2, 165 (2004).