

ЗОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЗМУЩЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ИХ ПОДРЕШЕТОК

Гордиенко А.Б., Кособуцкий А.В., Поплавной А.С.
Кемеровский государственный университет,
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6

В [1,2] развит метод подрешеток для исследования электронной плотности и химической связи сложных кристаллических твердых тел, составленных из подрешеток Браве. Показано, что формирование некоторых особенностей электронной плотности обусловлено дальнедействующим взаимодействием одинаковых атомов подрешеток. В качестве величины, характеризующей связь подрешеток, использована разностная плотность, полученная как результат вычитания из кристаллической электронной плотности плотностей всех подрешеток. Как показано в [1,2], для преимущественно ионных кристаллов гибридационные эффекты между подрешетками малы. Если в катионную подрешетку входят щелочные или щелочноземельные металлы, то валентная электронная плотность формируется в основном состояниями аниона и для этого случая справедливо соотношение:

$$|\rho_{cr}| \approx |\rho_A| \square |\rho_{Me}| > |\Delta\rho| \quad (1)$$

где ρ_{cr} , ρ_A , ρ_{Me} , $\Delta\rho$ – соответственно, валентные электронные плотности кристалла, аниона, металла, разностная плотность. Поэтому следует ожидать, что зонные энергетические состояния кристалла близки к энергетическим состояниям подрешеток, а гибридационные эффекты между подрешетками могут быть учтены по теории возмущений.

Пусть кристалл состоит из k подрешеток Браве. Представим гамильтониан кристалла в форме

$$H_{cr} = \mathcal{F} + \sum_{s=1}^k \mathcal{F}_s + \Delta W_{LS}, \quad (2)$$

где \mathcal{F} – оператор кинетической энергии электронной подсистемы, \mathcal{F}_s – оператор потенциальной энергии s -й подрешетки, включающий в себя кулоновскую, обменную и корреляционную составляющие, ΔW_{LS} – возмущение, обусловленное гибридационными эффектами между подрешетками. Операторы \mathcal{F}_s могут быть определены путем проведения самосогласованных зонных расчетов для каждой подрешетки, ΔW_{LS} – из разностной плотности $\Delta\rho$, при наличии расчетов электронной плотности для полного кристалла. В этом случае вычисления имеют смысл только для установления генезиса энергетических зон из подрешеточных состояний. Если же ставится задача о вычислении зонной структуры кристалла с использованием гамильтониана (2), то тогда необходимо разработать метод расчета ΔW_{LS} из каких-либо модельных представлений.

В случае малой величины гибридации подрешеток, их зонные спектры дают хорошее нулевое приближение к зонному спектру кристалла [3]. Далее необходимо вычислить матричные элементы $\langle \psi_s | \Delta W_{LS} | \psi_{s'} \rangle$, где ψ_s – волновая функция s -й подрешетки и диагонализировать гамильтониан (2) в базисе функций подрешеточных состояний.

При решении задачи с гамильтонианом (2) с использованием псевдопотенциалов возникает вопрос о представлении зонных спектров подрешеток в единой энергетической шкале, что связано с вычислением диагональных слагаемых гамильтониана в базисе плоских

волн. Проблема состоит в неопределенности значений форм-факторов локальной части псевдопотенциала $V_{ps,loc}(\vec{G})$ и фурье-образа кулоновского потенциала $V_H(\vec{G})$ кристалла или подрешетки при нулевых значениях векторов обратной решетки. В большинстве расчетов зонной структуры кристаллов в базе плоских волн данными неопределенностями пренебрегают, что приводит к однородному сдвигу зонного спектра. Важнейшие параметры электронной структуры кристалла при этом не изменяются – сохраняются относительное значение энергий и структура волновых функций. Однако, для некоторых задач, например, при оценке разрыва энергетических зон на границах гетеропереходов, абсолютное положение зон имеет существенное значение. К числу таких задач относится и случай установления единой энергетической шкалы для подрешеток кристалла.

Решить проблему вычисления истинных значений матричных элементов гамильтониана помогает то обстоятельство, что хотя по отдельности пределы рассмотренных величин при $\vec{G} \rightarrow 0$ расходятся, предел

$$\Delta V = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} [V_{ps,loc}(\vec{G}) + V_H(\vec{G})] \quad (3)$$

имеет конечное значение, так как расходимости слагаемых в (3) компенсируют друг друга.

Выделяя в выражении для $V_{ps,loc}(\vec{G})$ кулоновскую расходимость и комбинируя ее с выражением для $V_H(\vec{G})$, получаем дальнейшую проблему для расчета ΔV , состоящую в вычислении интеграла

$$\delta V_h = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \int_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r}) - Z_v / \Omega_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (4)$$

где $\rho(\vec{r})$ – валентная электронная плотность, Z_v – валентный заряд элементарной ячейки кристалла; интегрирование ведется по объемам элементарной ячейки Ω_0 и всего кристалла Ω . Прямое вычисление δV_h является достаточно сложным, а другие способы в различных вариантах так или иначе связаны с разделением кристаллической плотности на сумму центрированных атомоподобных плотностей

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{a}, i, \alpha} \rho_i(\vec{r} - \vec{a} - \vec{\tau}_{i\alpha}). \quad (5)$$

Сумма в (5) производится по всем векторам решетки, индекс i отвечает за суммирование по атомам разного сорта, α – за суммирование по атомам одного сорта.

В данной работе применялся приближенный способ расчета δV_h , основанный на аппроксимации кристаллической плотности с помощью суммы центрированных атомных плотностей нейтральных атомов. Тогда, используя аналитическую форму для псевдофункций, получаемых из атомных расчетов, можно получить аналитическое выражение для приближенной кристаллической плотности, что в свою очередь допускает аналитическое вычисление δV_h .

В соответствии с изложенной методикой нами получены необходимые расчетные формулы, составлены пакеты программ и проведены вычисления зонного спектра MgO. В качестве нулевого приближения рассматривается зонный спектр электронейтральных подрешеток магния и кислорода. Вычисления зонной структуры, валентных электронных плотностей кристалла MgO, подрешеток магния и кислорода выполнены по методу функционала плотности с использованием псевдопотенциалов [4], соответствующая методика изложена в [5]. Возмущение ΔW_{LS} , обусловленное гибридизацией подрешеток, вычислялось двумя способами – из разностной плотности $\Delta \rho$, путем решения уравнения Пуассона и на основе простейшей модели точечных кулоновских зарядов ионов магния и

кислорода. Результаты расчетов представлены в таблице 1. В этой таблице НВЗ и ВВЗ – ширины, соответственно, нижней и верхней валентных подзон, ВВЗ(L-L) и ВВЗ(X-X) – соответствующие ширины в точках L и X зоны Бриллюэна, $\Delta E(VЗ)$ – полная ширина валентной зоны, $E_g(\Gamma_{1C}-\Gamma_{15V})$ – ширина запрещенной зоны.

Таблица 1. Энергетические параметры валентной и запрещенной зон

Кристалл и возмущенные состояния подрешеток	Энергетические интервалы, Эв					
	НВЗ	ВВЗ	ВВЗ(L-L)	ВВЗ(X-X)	$\Delta E(VЗ)$	$E_g(\Gamma_{1C}-\Gamma_{15V})$
Кристалл MgO	1.53	4.63	3.75	2.78	17.86	4.26
Нейтральная подрешетка кислорода	0.82	2.35	2.12	1.33	17.01	9.10
Возмущение подрешеток разностной плотностью $\Delta\rho$	0.97	3.06	2.75	1.74	17.31	5.81
Возмущение подрешеток кулоновским потенциалом ($\pm 1e$)	0.84	2.43	1.64	1.59	17.26	8.46
Возмущение подрешеток кулоновским потенциалом ($\pm 2e$)	0.97	3.47	1.21	2.59	17.63	6.49

Как видно из таблицы 1, параметры валентной зоны нейтральной подрешетки кислорода за исключением $\Delta E(VЗ)$ практически вдвое занижены по сравнению с соответствующими параметрами MgO. Учет гибридизации подрешеток на основе вычисленной разностной плотности существенно улучшает значение ширины запрещенной зоны, однако ширины разрешенных валентных подзон возмущенной подрешетки кислорода практически на 1 Эв занижены по сравнению с соответствующими ширинами зон в кристалле. Причина этого расхождения, возможно, обусловлена некорректностью учета обмена и корреляции в гибридизации подрешеточных состояний за счет применения уравнения Пуассона.

В качестве наиболее простой модели оператора ΔW_{LS} мы выбрали модель передачи заряда между двумя точечными центрами – ионами магния и кислорода. Результаты вычислений на основе этой модели представлены в двух последних строках таблицы 1. Видно, что в рамках этой простой модели при полной передаче электронов от магния к кислороду (заряды центров $\pm 2e$, последняя строка таблицы) имеет место хорошее согласие между величинами ВВЗ и ВВЗ(X-X) кристалла и возмущенной подрешетки кислорода. Наихудшее согласие наблюдается для величины ВВЗ(L-L). Эта погрешность, вероятнее всего, связана с неучетом поляризации ионов магния и кислорода.

Список литературы

- [1] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ЖСХ **42**, 5, 861 (2001).
- [2] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ФТТ **45**, 1, 37 (2003).
- [3] Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, А.В. Кособуцкий, А.С. Поплавной. ФТТ **46**, 5, 826 (2004).
- [4] G.V. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Phys. Rev. **B26**, 8, 4199 (1982).
- [5] Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **3**, 96 (2000).