

УДК 537.226: 539.21.01

Ю. М. Басалаев, П. В. Демушин, Е. Б. Китова, А. С. Поплавной

### ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ СОЕДИНЕНИЙ $NaCl$ И $AgBr$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

*В рамках метода функционала плотности с учетом факторов Дебая-Уоллера вычислены энергетическая зонная структура и карты распределения валентных электронов соединений  $NaCl$  и  $AgBr$  в широком интервале температур. Показано, что под воздействием температуры происходит перераспределение плотности заряда валентных электронов на связях между атомами, образующими кристалл, что способствует ослаблению этих связей.*

Основной задачей представленного исследования явилось изучение зависимости поведения плотности распределения заряда бинарных кристаллов со структурой типа  $NaCl$  от температуры. В качестве модельных объектов исследования были выбраны хорошо изученные и широко используемые на практике ионные соединения группы  $AX$ :  $NaCl$  и  $AgBr$ . Данный выбор обусловлен наличием информации о температурной зависимости параметров кристаллической решетки [1] и факторов Дебая-Уоллера [2-4] в широком интервале температур.

Для решения поставленной задачи были выполнены расчеты на основе современных квантово-химических методов. В основу вычислений положена теория функционала плотности. С целью изучения генезиса энергетического спектра исследуемых соединений использовался метод подрешеток [5], который дает возможность по-новому взглянуть на природу химической связи в кристаллах и рассмотреть участие каждого атома в процессе формирования этой связи. Температурная зависимость энергетического спектра кристаллов учитывалась в рамках теории Антончика, Брукса и Ю (АБЮ-теория), успешно применявшейся нами ранее к расчету зонной структуры кристаллов с решеткой халькопирита (см., например, [6]). Данная теория позволяет учесть в расчетах электронной структуры вклады, обусловленные тепловым расширением кристалла и тепловыми колебаниями образующих его атомов посредством введения структурного фактора, зависящего от температуры. Если известны факторы Дебая-Уоллера ( $\exp\{-|G|^2 \cdot \langle u_j^2 \rangle / 6\}$ , где  $G$  – вектор обратной решетки,  $\langle u_j^2 \rangle$  – среднеквадратичное смещение  $j$ -того атома.), то вычисление энергетической зонной структуры кристалла с учетом температу-

ной зависимости может быть сделано фактически так же, как и при нулевой температуре. Величины среднеквадратичных смещений в интервале от 10 К до температуры плавления рассчитаны для большого количества ионных кристаллов [2].

Суть метода подрешеток заключается в том, что кристалл представляется как совокупность отдельных подрешеток, включающих в себя атомы, связанные между собой элементами пространственной группы симметрии данного кристалла. При этом каждая подрешетка строится из нейтральных атомов и поэтому в целом является электрически нейтральной. Структурные параметры для всего кристалла и для его подрешеток задаются в соответствии с реальной геометрической структурой соединения. Для оценки степени гибридизации между подрешетками кристалла рассматривается разностная плотность заряда, которая определяется как разность между плотностью всего кристалла и суммарной плотностью его подрешеток и вычисляется по формуле:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho^{\text{крист}}(\vec{r}) - \sum_s \rho_s^{\text{подр}}(\vec{r}).$$

На рис. 1 представлена вычисленная на основе метода подрешеток зонная структура кристалла  $NaCl$ , а также его катионной ( $Na$ ) и анионной ( $Cl$ ) подрешеток при температурах 100 К и 900 К. За начало отсчета энергии (в эВ) выбрано положение вершины валентной зоны в центре зоны Бриллюэна кристалла (точка  $\Gamma$ ). Для удобства сопоставления энергетических спектров подрешеток и кристалла вычисленные уровни энергии в подрешетках были синхронно смещены. В соединении  $NaCl$  смещения задавались так, чтобы четвертый уровень в анионной подрешетке (атом  $Cl$ ) совпадал с положением вершины валентной зоны в кристалле, а первый уровень катионной подрешетки (атом  $Na$ ) совпадал с дном зоны проводимости кристалла в центре зоны Бриллюэна. Как видно из рисунка, структура зон  $NaCl$  имеет характерный для щелочно-галогенидных соединений вид. Сопоставление зонных спектров кристалла и его подрешеток убедительно показывает, что валентная зона  $NaCl$  формируется фактически за счет  $s$ - и  $p$ -орбиталей атомов хлора.

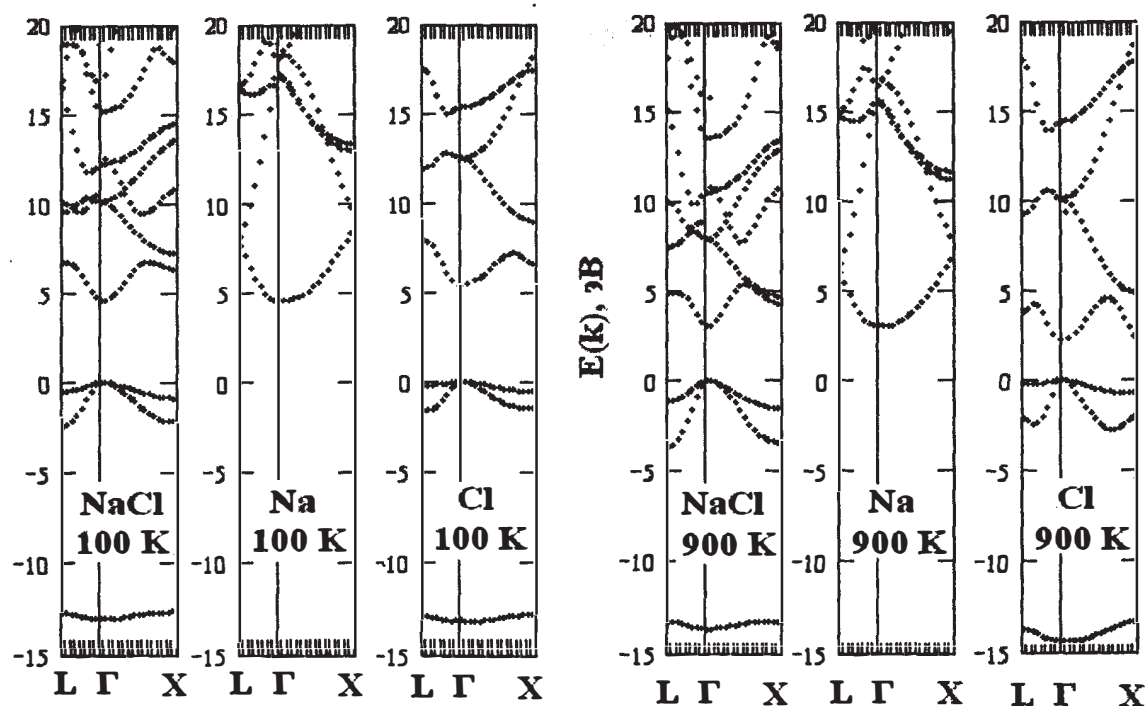


Рис. 1. Энергетическая зонная структура кристаллов NaCl, катионной (Na) и анионной (Cl) подрешеток, вычисленная при 100 K и 900 K

Зависимость зонной структуры щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) от температуры наглядно представлена на рис. 1. В качестве модельного объекта взят типичный представитель группы ЩГК – соединение NaCl, для которого были вычислены зонные спектры всего кристалла и его катионной и анионной подрешеток. Полученные таким образом характеристические параметры зонной структуры кристалла качественно хорошо согласуются с

имеющимися экспериментальными данными и могут быть обобщены на всю группу ЩГК. Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$ , полной ширины валентной зоны  $\Delta E_{B\bar{B}3}$ , ширины верхней связки валентных зон  $\Delta E_{B3}$ , вычисленные для NaCl при 100 K и 900 K в точках L, Г, X, представлены в табл. 1. Здесь же даны значения соответствующих средних температурных коэффициентов.

Таблица 1

Параметры зонной структуры NaCl при 100 K и 900 K в точках L, Г, X

| NaCl                                  | L                     |       | Г                     |       | X                     |       |
|---------------------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
|                                       | 100 K                 | 900 K | 100 K                 | 900 K | 100 K                 | 900 K |
| $E_g$                                 | 7.22                  | 6.02  | 4.61                  | 3.01  | 7.15                  | 5.78  |
| $\Delta E_{B\bar{B}3}$                | 2.39                  | 3.63  | -                     | -     | 2.19                  | 3.45  |
| $\Delta E_{B3}$                       | 12.72                 | 13.31 | 13.04                 | 13.69 | 12.65                 | 13.36 |
| $\alpha(E_g)$ , эВ/K                  | $-1.50 \cdot 10^{-3}$ |       | $-2.00 \cdot 10^{-3}$ |       | $-1.71 \cdot 10^{-3}$ |       |
| $\alpha(\Delta E_{B\bar{B}3})$ , эВ/K | $1.55 \cdot 10^{-3}$  |       |                       |       | $-1.58 \cdot 10^{-3}$ |       |
| $\alpha(\Delta E_{B3})$ , эВ/K        | $0.74 \cdot 10^{-3}$  |       | $0.81 \cdot 10^{-3}$  |       | $0.89 \cdot 10^{-3}$  |       |

О влиянии температуры на электронную структуру соединений можно также судить по изменениям в таких интегральных характеристиках, как плотность состояний  $N(E)$  или распределение плотности заряда валентных электронов  $\rho(r)$ . На рис. 2 представлена плотность состояний кристалла NaCl при 100 K, 300 K и 900 K. Начало отсчета энергии совмещено с положением вершины валентной зоны в точке Г. Тенденции поведения основных характеристик энергетического спектра с ростом температуры прослеживаются и в поведении пиков и полос на графиках  $N(E)$ . В целом при возрастании температуры можно говорить о размытии пиков и уширении энергетических полос по всему энергетическому спектру кристалла, включая валентную зону с двумя характерными структурными пиками, и зону проводимости, имеющую сложный вид.

Аналогичные вычисления были выполнены нами для целого ряда ЩГК со структурой типа NaCl и CsCl. Как показал расчет, основные тенденции, характерные для энергетической структуры NaCl, представленные на рис. 1-2 и в табл. 1, имеют место в целом для всех ЩГК: с ростом температуры ширина запрещенной зоны кристаллов  $E_g$  уменьшается, полная ширина валентной зоны  $\Delta E_{B3}$  и ширина верхней связки валентных зон  $\Delta E_{B\bar{B}3}$  увеличиваются.

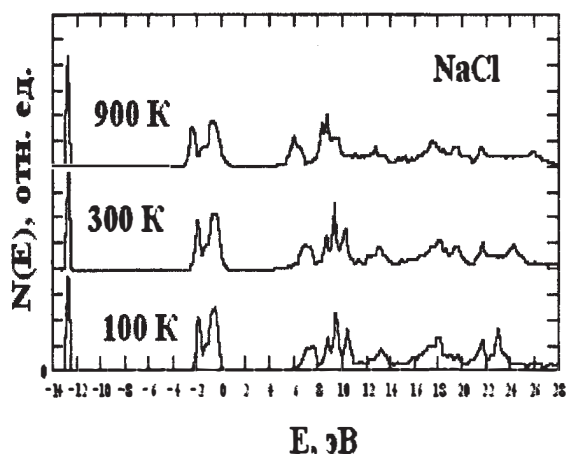


Рис. 2. Зависимость плотности состояний соединения  $\text{NaCl}$  от температуры

Среди бинарных соединений, имеющих прикладное значение и кристаллизующихся в структуру типа  $\text{NaCl}$ , можно выделить кристаллы галогенидов серебра. Особенностью этих соединений является наличие  $4d$ -состояний серебра в валентной зоне кристалла. На рис. 3 представлена зонная структура кристалла  $\text{AgBr}$ , вычисленная при комнатной температуре. Кристалл является «непрямозонным», поскольку вершина валентной зоны реализуется не в

точке  $\Gamma$ , как в большинстве ШГК, а в боковой точке  $L$ . Из сопоставления энергетической зонной структуры соединений  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgBr}$  (рис. 1 и 3) следует, что  $d$ -состояния атомов серебра, располагаясь вблизи вершины валентной зоны (на 1.82 эВ ниже уровня энергии в точке  $\Gamma$ ), существенно влияют на зонный спектр кристалла  $\text{AgBr}$  за счет гибридизации с  $p$ -состояниями атомов  $\text{Br}$ . Оценка вкладов атомных орбиталей в кристаллические орбитали показывает, что наиболее сильно гибридизация проявляется в боковой точке  $L$ . Согласно расчетам, максимум вершины валентной зоны реализуется в точке  $L$  и располагается на 1.63 эВ выше, чем в точке  $\Gamma$ . При этом вклад  $d$ -состояний атома серебра составляет от 73 % до 99 %. Соответственно вклад  $p$ -состояний атомов брома в точку  $L$  варьируется в пределах от 27 % до 1 %. Что касается точек  $\Gamma$  и  $X$ , то в них гибридизация уровней вблизи вершины валентной зоны за счет смешанных вкладов атомных орбиталей практически отсутствует. При объединении подрешеток катиона  $\text{Ag}$  и аниона  $\text{Br}$  в кристалл  $d$ -состояния серебра как бы «расталкивают»  $p$ -состояния брома в точках  $L$  и  $X$ , приводя к увеличению дисперсности верхней связки валентных зон.

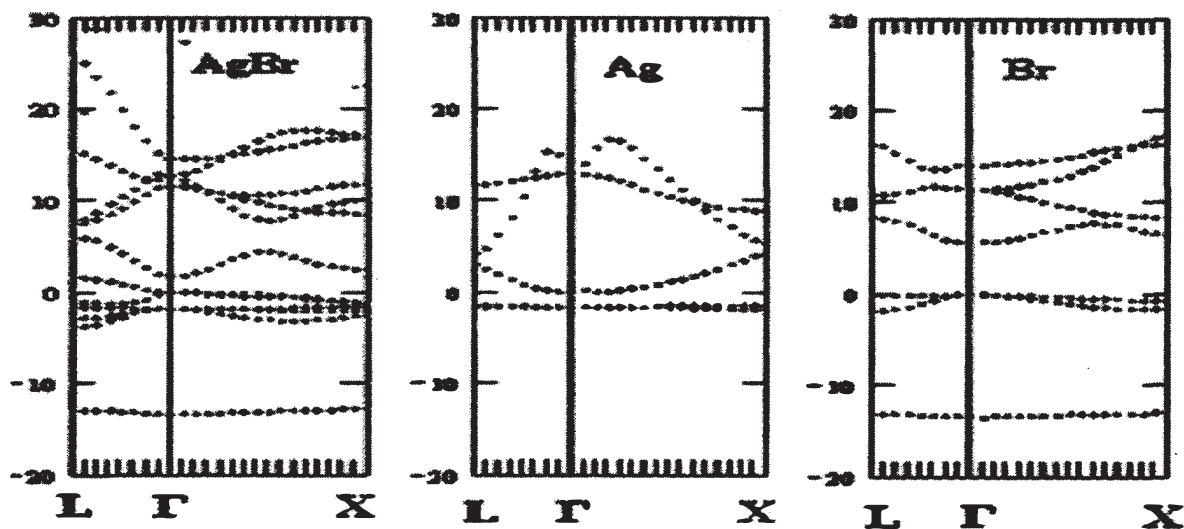


Рис. 3. Зонная структура кристаллов  $\text{AgBr}$ , катионной ( $\text{Ag}$ ) и анионной ( $\text{Br}$ ) подрешеток

Расчет энергетической структуры кристаллов  $\text{AgBr}$  с учетом температурного фактора Дебая-Уоллера был выполнен нами при температурах 100, 293, 490 и 689 К. Такой выбор обусловлен наличием данных о среднеквадратичных тепловых смещениях атомов соединения  $\text{AgBr}$  только при этих температурах [3, 4]. Величины параметров кристаллической решетки и среднеквадратичных смещений, использованных нами при расчетах, представлены в табл. 2. Вычисления показали, что тенденции температурной зависимости зонной структуры, присущие ШГК и представленные в этой статье на примере кристалла  $\text{NaCl}$ , имеют место и в случае  $\text{AgBr}$ .

Таблица 2  
Значения параметров кристаллической решетки  $a$  (Å) и средне-квадратичных смещений  $\langle u^2 \rangle_{\text{Ag}}$  (Å<sup>2</sup>) и  $\langle u^2 \rangle_{\text{Br}}$  (Å<sup>2</sup>) для  $\text{AgBr}$  от 100 К до 689 К

| $T(\text{K})$ | $a$ (Å) | $\langle u^2 \rangle_{\text{Ag}}$ (Å <sup>2</sup> ) | $\langle u^2 \rangle_{\text{Br}}$ (Å <sup>2</sup> ) | Литература |
|---------------|---------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------|
| 100           | 5.7401  | 0.0100                                              | 0.0084                                              | [3]        |
| 293           | 5.7750  | 0.0365                                              | 0.0305                                              | [3]        |
| 490           | 5.8140  | 0.0501                                              | 0.0281                                              | [4]        |
| 689           | 5.8860  | 0.1034                                              | 0.0491                                              | [4]        |

Каких-либо особенностей зонного спектра, связанных с поведением  $d$ -состояний атомов серебра, коррелирующих с температурой, выявить не удалось. Однако было обнаружено перераспределение плотности заряда валентных электронов, обу-

словленное температурой, которое проявляется в виде локализации зарядовой плотности преимущественно на связях между атомами, образующими соединение  $AgBr$ .

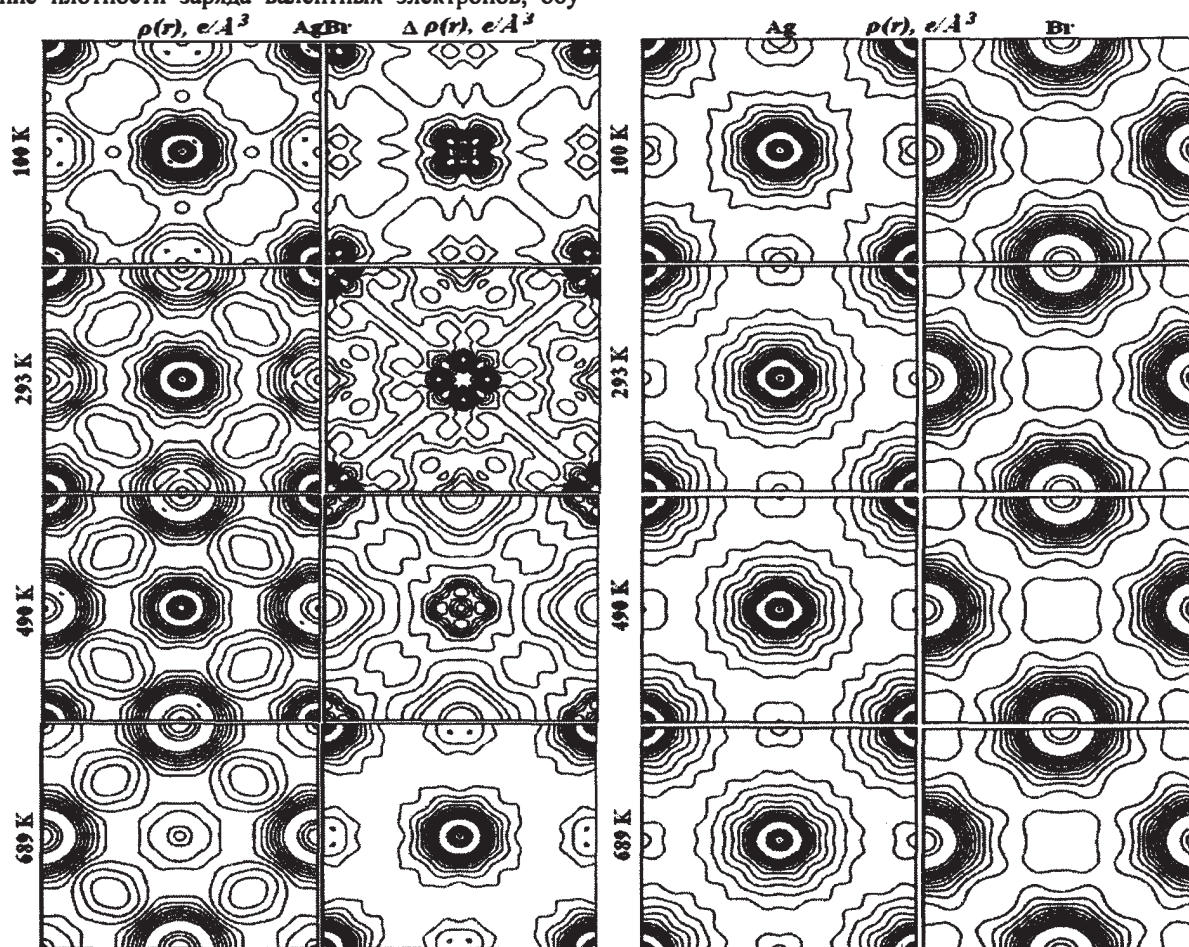


Рис. 4. Карты распределения полной (первая колонка), разностной (вторая колонка), катионной (Ag) и анионной (Br) плотностей заряда валентных электронов соединения  $AgBr$  в интервале температур от 100 K до 689 K

Карты распределения полной электронной плотности  $\rho(r)$  и разностной плотности заряда  $\Delta\rho(r)$ , вычисленные для соединения  $AgBr$  при температурах 100, 293, 490 и 689 K, представлены на рис. 4 (первая и вторая колонка). Атомы серебра расположены в центре и углах квадратов, изображающих распределение плотности в плоскости, где расположены атомы катиона и аниона кристалла. В центрах каждой стороны квадратов располагаются атомы брома. Как видно из рисунка, с повышением температуры общая картина распределения полной и разностной плотности распределения заряда валентных электронов кристалла меняется. Отличие карт полной и разностной плотности состоит в том, что на картах полной плотности темные участки соответствуют сгущению заряда и его повышенной плотности (максимумы), а на картах разностной плотности эти участки соответствуют отрицательным областям с минимумами плотности заряда. Распределение электронной плотности в катионной и анионной подрешетках представлено также на рис. 4 (две последние колонки соответственно). Из рисунка вид-

но, что увеличение температуры практически не меняет общей картины распределения заряда в подрешетке аниона (атом  $Br$ ), тогда как в решетке катиона (атом  $Ag$ ) наблюдаются изменения в узловых точках, где по симметрии должны располагаться атомы аниона и куда катион частично распределяет свой заряд.

Более наглядную информацию о перераспределении зарядовой плотности, обусловленном изменением температуры, дают графики контуров распределения разностной плотности кристалла вдоль линий связи катион-анион и катион-катион. Такие графики, вычисленные нами для  $AgBr$  в выбранном интервале температур, представлены на рис. 5. Из анализа рисунка можно сделать вывод о перетоке зарядовой плотности от катиона к аниону (верхний рисунок) и локализации избыточного заряда на связи (нижний рисунок) между атомами серебра с ростом температуры, что должно сопровождаться ослаблением химической связи в кристалле и увеличением степени ее «разрыхленности».

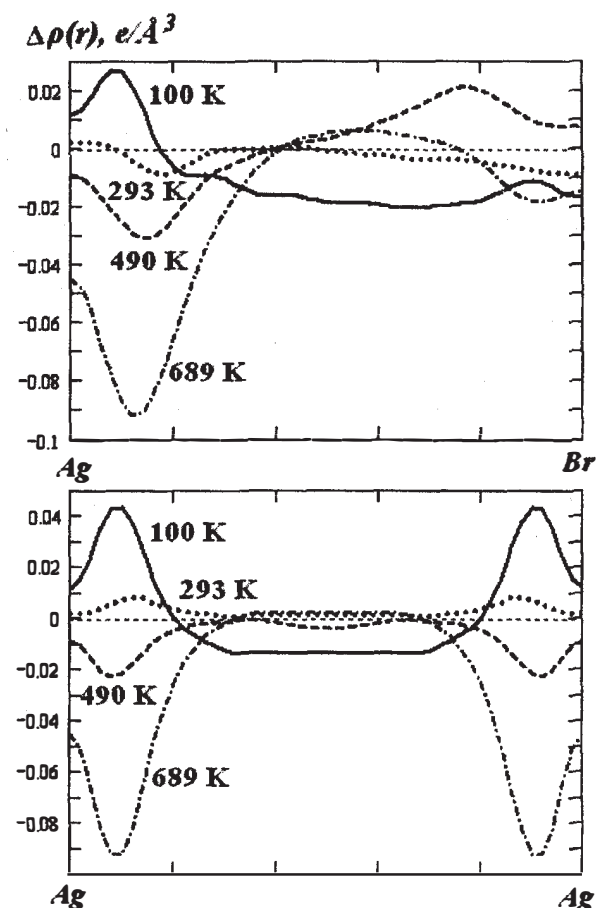


Рис. 5. Распределения разностной плотности заряда валентных электронов соединения AgBr в интервале температур от 100 K до 689 K вдоль связей Ag - Br и Ag - Ag

### Литература

1. Акустические кристаллы. Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова, Ф. Н. Стрижевская, В. В. Чкалова, М. П. Шаскольская; под. ред. М. П. Шаскольской. – М.: Наука, 1982. – 632 с.
2. Gupta, R. K. Mean-square amplitudes of vibration for ionic crystals / R. K. Gupta // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 12. – N 10. – PP. 4452-4459.
3. Takahashi, H. Electron density distribution in AgBr / H. Takahashi, S. Tamaki, S. Sato // J. Phys. Soc. Jap. – 1987. – V. 56. – N 7. – PP. 3593-3597.
4. Nield, V. M. Structural charges in silver bromide at the melting point / V. M. Nield, D. A. Keen, W. Hayes, R. L. McGreevy // J. Phys. Condens. Matter. – 1992. – V. 4. – № 32. – PP. 6703-6714.
5. Журавлев, Ю. Н. Особенности формирования электронной плотности в кристаллах с решеткой NaCl / Ю. Н. Журавлев, Ю. М. Басалаев, А. С. Поплавной // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42. – № 2. – С. 210-216.
6. Басалаев, Ю. М. Температурная зависимость энергетических уровней в полупроводниковых соединениях  $A^2B^4C_5^2$  / Ю. М. Басалаев, Ю. И. Полягалов, А. С. Поплавной // ФТП. – 1991. – Т. 2. – № 5. – С. 952-954.