

УДК 539.8

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В СЛОЯХ КРИСТАЛЛОВ С РЕШЁТКОЙ ФЛЮОРИТА

Иванов Н.Г., студент гр. СПб–191, I курс

Полыгалов Ю.И., д.ф.м.-н., профессор

Научный руководитель: Полыгалов Ю.И., д.ф.м.-н., профессор

Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева

Многие физические свойства ионных кристаллов зависят от электростатических потенциалов. Такие потенциалы важны в оценке энергий связи и сжимаемости кристаллов [1]. Кроме того, предложенный Зейтцем [2] простой метод вычисления энергетической зонной структуры ионных кристаллов, основан на использовании электростатических потенциалов. Знание величины электростатической энергии в приповерхностной области кристалла полезно для оценки стабильности структуры поверхности ионных кристаллов. Самой стабильной будет поверхность с наименьшей полной энергией, приходящейся, скажем, на пару поверхностных ионов. Вклад кулоновской составляющей в эту энергию должен быть преобладающим (до 90 %) [3].

Существуют различные способы вычисления объемных электростатических потенциалов. Остановимся на методе Эвальда [4]. В методе Эвальда электростатический потенциал:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^s q_i \pi(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (1)$$

где s – число атомов в выбранной элементарной ячейке решётки; \vec{r}_i – радиус-вектор i -того иона в элементарной ячейке; q_i – его заряд.

С помощью преобразования Эвальда [5] приводится к виду

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r}_i) = & \sum_{\vec{a}_l} \sum_{j=1}^s q_j \left[\frac{\operatorname{erfc}\left(\left|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{a}_l\right|/(2\sqrt{\eta})\right)}{\left|\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{a}_l\right|} - \frac{q_i}{\sqrt{\pi\eta}} + \right. \\ & \left. + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{b_0 \neq 0} \left\{ \sum_{j=1}^s q_j \cos(\vec{b}_n, \vec{r}_j - \vec{r}_i) \right\} \cdot \left| \vec{b}_n \right|^2 \cdot e^{-|\vec{b}_n|^2 \eta} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь Ω – объем элементарной ячейки; s – число ионов в элементарной ячейке. В первом слагаемом суммирование проводится по векторам прямой решётки, а в третьем слагаемом – по векторам обратной решётки. Второе слагаемое представляет вклад от так называемого собственного потенциала (потенциал от ионов той подрешётки, в которой находится рассматриваемый i -тый ион). По определению, $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$.

Для расчёта слоевых потенциалов использовался метод Монхорста [6].

В этом методе кристалл (слэб) строится из слоев с некоторой образующей плоскостью, выбираемой таким образом, чтобы дипольный момент соответствующей элементарной ячейки слоя, обладающей двумерной трансляционной периодичностью, был параллелен плоскости слоя. Тогда кулоновская энергия слоя

$$E_{cl} = \frac{1}{2} \sum'_{mn\tau} \frac{q_{n\tau} q_{n'\tau'}}{|\vec{R}_{mn\tau} - \vec{R}_{m'n'\tau'}|}, \quad (3)$$

где $q_{n\tau}$ – заряд иона, представима в виде

$$E_{cl} = E_1 + E_2 + E_3; \quad (4)$$

$$E_1 = \frac{\pi M^2}{A_0 K_2} \left(\sum_{n\tau} q_{n\tau}^2 \right) F_2(\alpha, t); \quad (5)$$

$$E_2 = \frac{\pi M^2}{A_0 K_2} \sum'_{\substack{n\tau \\ n'\tau'}} q_{n\tau} q_{n'\tau'} P(x_1, x_2, y; \alpha t); \quad (6)$$

$$E_3 = -\frac{\pi M^2}{A_0} \sum'_{\substack{n\tau \\ n'\tau'}} q_{n\tau} q_{n'\tau'} |\hat{z} \cdot (\vec{R}_{n\tau} - \vec{R}_{n'\tau'})|. \quad (7)$$

Потенциал на месте иона с номером $n\tau$ равен

$$\Phi(\vec{R}_{n\tau}) = \frac{2\pi}{A_0 K_2} q_{n\tau} F_2(\alpha, t) + \frac{\pi}{A_0} \sum_{\substack{n'\tau' \\ (n\tau \neq n'\tau')}} \left[q_{n'\tau'} P(x_1, x_2, y; \alpha t) / K_2 - |\hat{z} \cdot (\vec{R}_{n\tau} - \vec{R}_{n'\tau'})| \right]. \quad (8)$$

В формулах (5–8): A_0 – площадь элементарной ячейки образующей кристаллической плоскости; F_2 и P – функции, зависящие от структуры слоя. Они описаны в [6]. $\vec{R}_{n\tau}$ – радиус-вектор иона в элементарной ячейке слоя; \hat{z} – единичный вектор нормали к плоскости слоя; K_2 – величина одного из векторов обратной двумерной решётки слоя.

На рис. 1 представлена кубическая элементарная ячейка кристаллов с решёткой флюорита (CaF_2 , Mg_2Si). Примитивная ячейка образуется основными векторами

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \vec{a}_2 = a \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right), \vec{a}_3 = a \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad (9)$$

где a – постоянная решётки. Основные векторы обратной решётки и имеют вид

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-1, -1, 1), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (-1, 1, -1), \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (1, -1, -1). \quad (10)$$

На рис. 1 представлена прямоугольная элементарная ячейка Mg_2Si . На рис. 2 изображена прямоугольная ячейка Mg_2Si , представляющая слеб из четырёх слоёв, удовлетворяющих условию сходимости электростатического потенциала (8) – отсутствие дипольного момента в направлении, перпендикулярном поверхности слоя с индексом Миллера (101) в исходной кристаллической решётке.

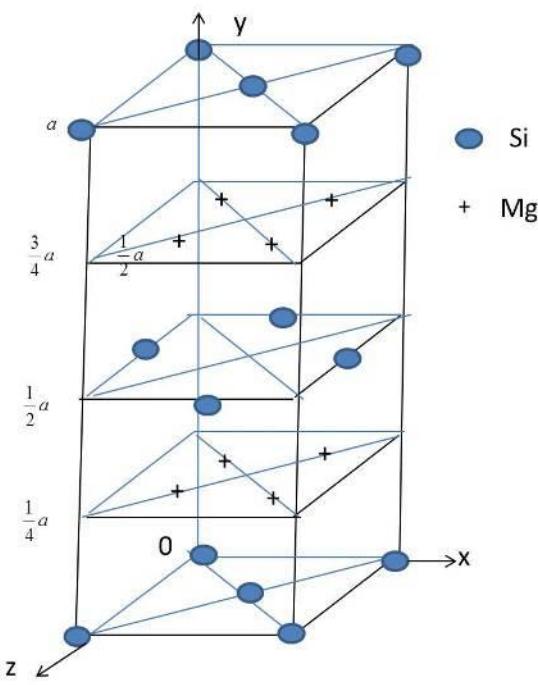


Рис. 1.

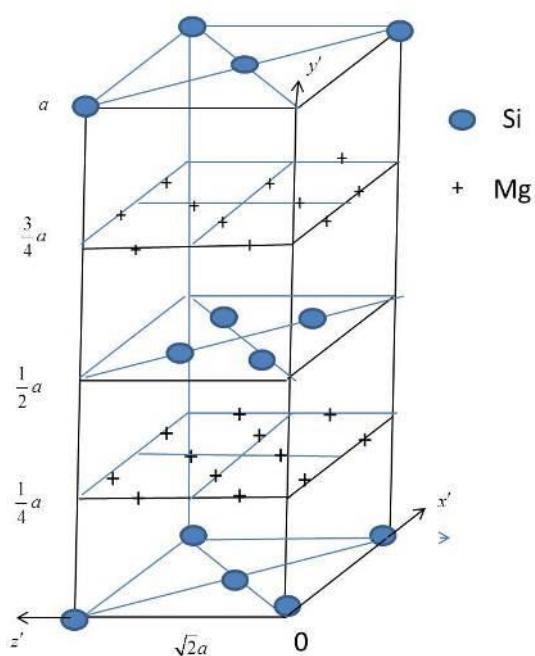


Рис. 2.

Основные трансляционные векторы (в системе координат, принятой на рисунке) следующие

$$\vec{h}_1 = a \left(\frac{\sqrt{2}}{2}, 0, 0 \right). \quad (11)$$

$$\vec{h}_2 = a (0, 1, 0)$$

В этой же системе координат в табл. 1 приведены координаты атомов в элементарной ячейке слоя.

Таблица 1

Координаты атомов элементарной ячейки слэба
(в ед. постоянной решётки a)

Атом	X'	Y'	Z'
1Si (Ca)	0	0	0
2Si (Ca)	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$
1Mg (F)	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$
2Mg (F)	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$
3Mg (F)	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	$\frac{3}{4}$	0
4Mg (F)	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$

Расчёт объёмных электростатических потенциалов в объёмных Mg_2Si и CaF_2 проводился по методу Эвальда, а в слоях – по методу Монхорста. Для расчёта использовался комплекс программ, написанный на языке Фортран (автор – профессор Ю. И. Полягалов). В табл. 2 приведены полученные в результате расчёта по методу Эвальда объёмные электростатические потенциалы, а в табл. 3 – слоевые электростатические потенциалы.

Таблица 2

Объёмные электростатические потенциалы на месте соответствующих ионов
(в ед. e/a), где e – заряд электрона

Атом	Mg_2Si	Атом	CaF_2
Si	15,1315	Ca	-7,5658
Mg	-8,1414	F	4,0707

Таблица 3

Слоевые электростатические потенциалы на месте соответствующих ионов (в ед. e/a); Z – расстояние по нормали от поверхности слоя в объём кристалла; a – постоянная решетки

Атом	Mg_2Si	Атом	CaF_2	Z
1Si	13,7757	1Ca	-6,8878	$\frac{\sqrt{2}}{4} a$
2Si	15,2880	2Ca	-7,6440	
1Mg	-7,6180	1F	3,8090	
2Mg	-8,1716	2F	4,0858	
1Si	13,1176	1Ca	-7,5588	
2Si	15,1332	2Ca	-7,5665	
1Mg	-8,1402	1F	4,0707	
2Mg	-8,1415	2F	4,0707	
1Si	15,1315	1Ca	-7,5658	$\frac{\sqrt{2}}{2} a$
2Si	15,1315	2Ca	-7,5658	
1Mg	-8,1414	1F	4,0707	
2Mg	-8,1414	2F	4,0707	

Из табл. 2, 3 видно, что заметные изменения электростатических потенциалов имеют место в приповерхностном слое слэба толщиной порядка постоянной решетки ($5-7 \text{ \AA}$). Далее электростатические потенциалы сходятся к объёмным.

Список литературы

1. Tosi M.P. // Solid State Physics. 1964. V. 16. – P. 1 – 120.
2. Zeitz F. // The Modern Theory of Solids (Mc Graw-Hill, New York). 1967. – Chapt. XII. – P. 407.
3. Физика твёрдого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – Москва : Высш. школа. 1985. – 384 с.
4. Ewald P. // Ann. Phys. – 1921. – V. 64. – P. 250.

5. Электромагнитное поле кристаллической решётки / В. А. Кучин, В. Ф. Курилов // Изд. ТГУ, 1985. – 117 с.
6. Monkhorst H. J., Schwalm W. A. Electrostatics for periodic films of atoms. // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23, N 4. – P. 1729–1742.