

P. SMOK

*Instytut Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej
Al. Armii Krajowej 13/15, PL-42201 Częstochowa, Polska*

Wpływ objętości atomowej atomów tlenu i boru na szerokość przerwy energetycznej kryształów B_2O_3 w modelu półempirycznego pseudopotencjału Cohena-Heina

***Streszczenie.** Celem niniejszej pracy było zbadanie, jaki wpływ na szerokość przerwy energetycznej ma objętość atomowa oraz obliczenie struktury pasmowej kryształu B_2O_3 . Do obliczeń zastosowano model półempirycznego pseudopotencjału zaproponowanego przez Cohena i Heina. Wszystkie wyniki obliczeń otrzymane do tego artykułu uzyskane zostały za pomocą programu opracowanego przez autora.*

Wstęp

Znaczna większość metod obliczeniowych w fizyce opiera się na danych doświadczalnych lub wielkościach w sposób przybliżony opisujących dany układ. Duża liczba parametrów niezbędnych do opisanie układu powoduje, że staje się on mało przejrzysty i skomplikowany. Dlatego też powstały modele przybliżone, których głównym celem jest przybliżony opis skomplikowanych zagadnień a zarazem upraszczające obliczenia. Jednym z takich przybliżeń jest pseudopotencjał zaproponowany przez Cohena i Heina [4]. Pseudopotencjał ten [2], [3] dobrze opisuje przebieg pasm walencyjnych i wysokich pasm obsadzonych, dlatego też często jest stosowany do wyznaczania własności optycznych [8]. Należy nadmienić, iż jest to pseudopotencjał półempiryczny, w którym niektóre parametry są otrzymane na podstawie badań eksperymentalnych. Przykłady zastosowania tej metody do obliczeń struktury pasmowej można znaleźć w pracy [5], dla wielu przypadków ten rodzaj pseudopotencjału okazał się bardzo skuteczny. Jest to metoda, która odtwarza przebieg pasm energetycznych w kryształach, lecz nie daje informacji o rozkładzie gęsto-

ści ładunku. Elementy macierzowe tego pseudopotencjału możemy zapisać w postaci[4]:

$$V(q) = -\frac{4\pi Z_v}{q^2 \varepsilon(q) \Omega_0} \cos(qR_c)^1 \quad (1)$$

gdzie:

Z_v — liczba elektronów walencyjnych,

R_c — parametr ekranowania [4],

¹ Całkowity potencjał kryształu można zapisać jako superpozycję potencjałów w postaci: $V(r) = \sum_j v(r - r_j)$, gdzie sumowanie przebiega po położeniach r_j dla N atomów kryszta-

łu. Funkcję falową rozkładamy na szereg znormalizowanych fal płaskich, $|k\rangle = \Omega^{1/2} e^{ik \cdot r}$, gdzie Ω jest objętością kryształu, względem której dokonuje się normowania. Funkcję falową danego stanu własnego kryształu zapiszemy w postaci: $\psi(r) = \sum_k a_k |k\rangle$. Wstawiając tę funk-

cję do równania Schrödingera: $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi$ i mnożąc lewostronnie przez

$\langle k' | = \Omega^{1/2} e^{-ik' \cdot r}$, i całkując po objętości otrzymujemy następujący układ równań liniowych na

współczynniki rozwinięcia a_k : $\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 a_k + \sum \langle k' | V | k \rangle a_k = E a_k$. Równanie to wiąże

współczynniki a_k dla k i k' różniących się od siebie o sieciowy wektor falowy. Element ma-

cierzowy $\langle k' | V | k \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-ik' \cdot r} \sum_j v(r - r_j) e^{ik \cdot r} d\tau$ po przestawieniu wskaźnika

sumy oraz po dokonaniu kilku przekształceń możemy zapisać w postaci:

$\langle k' | V | k \rangle = \frac{1}{N} \sum_j e^{-(k'-k) \cdot r_j} \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(k'-k)(r-r_j)} v(r - r_j) d\tau$. Na podstawie tego element

macierzowy możemy zapisać jako: $\langle k' | V | k \rangle = S(k' - k) V(k' - k)$, gdzie

$S(k' - k) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-(k'-k) \cdot r_j}$ jest czynnikiem strukturalnym, $V(k' - k) = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(k'-k)(r-r_j)} v(r - r_j) d\tau$

jest pseudopotencjałem postaci (1). Objętość kryształu Ω została tutaj zapisana jako $\Omega = N\Omega_0$, iloczyn liczby atomów i objętości atomowej. Zakładając, że atomy i jony mają

kształt kulisty [7] objętość atomową możemy zapisać jako: $\Omega_0 = \frac{4}{3} \pi R_a^3$, gdzie R_a jest

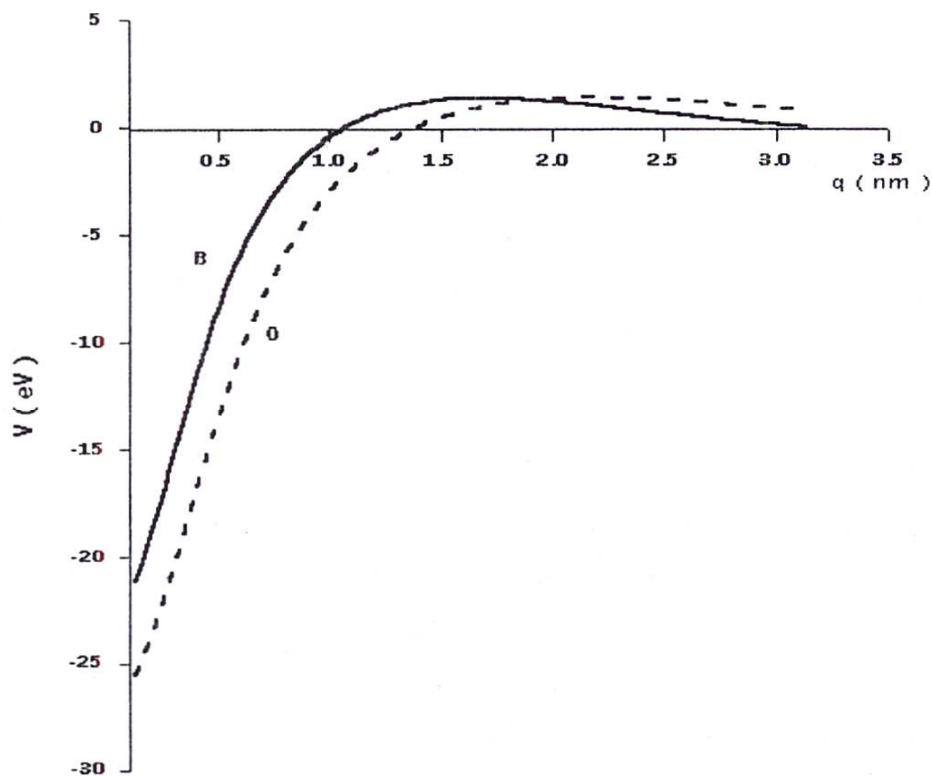
promieniem atomowym. Jest to założenie dalekie od rzeczywistości, jednak niezmiernie użyteczne w praktyce.

$\varepsilon(q)$ — funkcja dielektryczna [4],

Ω_0 — objętość atomowa ($\Omega_0 = \frac{4}{3}\pi R_a^3$; R_a — promień atomowy²),

q — moduł wektora fali płaskiej.

Na podstawie wzoru (1) możemy wyróżnić dwa charakterystyczne parametry opisujące przebieg pseudopotencjału, mianowicie: R_c oraz R_a . R_c — jest parametrem ekranowania i określa punkt, w którym $V(q) = 0$, natomiast, R_a jest — promieniem atomowym. Parametr ekranowania R_c jest ściśle powiązany z energią Fermiego danego atomu i może ulegać zmianom w zależności od rodzaju i charakteru wiązań [6].



Rys. 1. Przykładowy przebieg pseudopotencjału dla atomu tlenu (linia przerywana), boru (linia ciągła). (Na podstawie obliczeń autora)

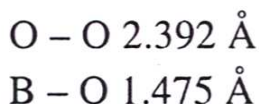
² Objętość atomowa jest przedstawiona za pomocą wzoru $\Omega_0 = \frac{4}{3}\pi R_a^3$, gdzie R_a — jest promieniem atomowym.

Wiadomym jest, że objętość atomową można interpretować na różne sposoby w zależności od rodzaju struktury. W tej pracy (zgodnie z modelem pseudopotencjału zaproponowanym przez Cohena i Heina) zakłada się, że objętość atomową można przedstawić w postaci sferycznej. Wynika to z założeń metody pseudopotencjału wyznaczania struktury pasmowej.

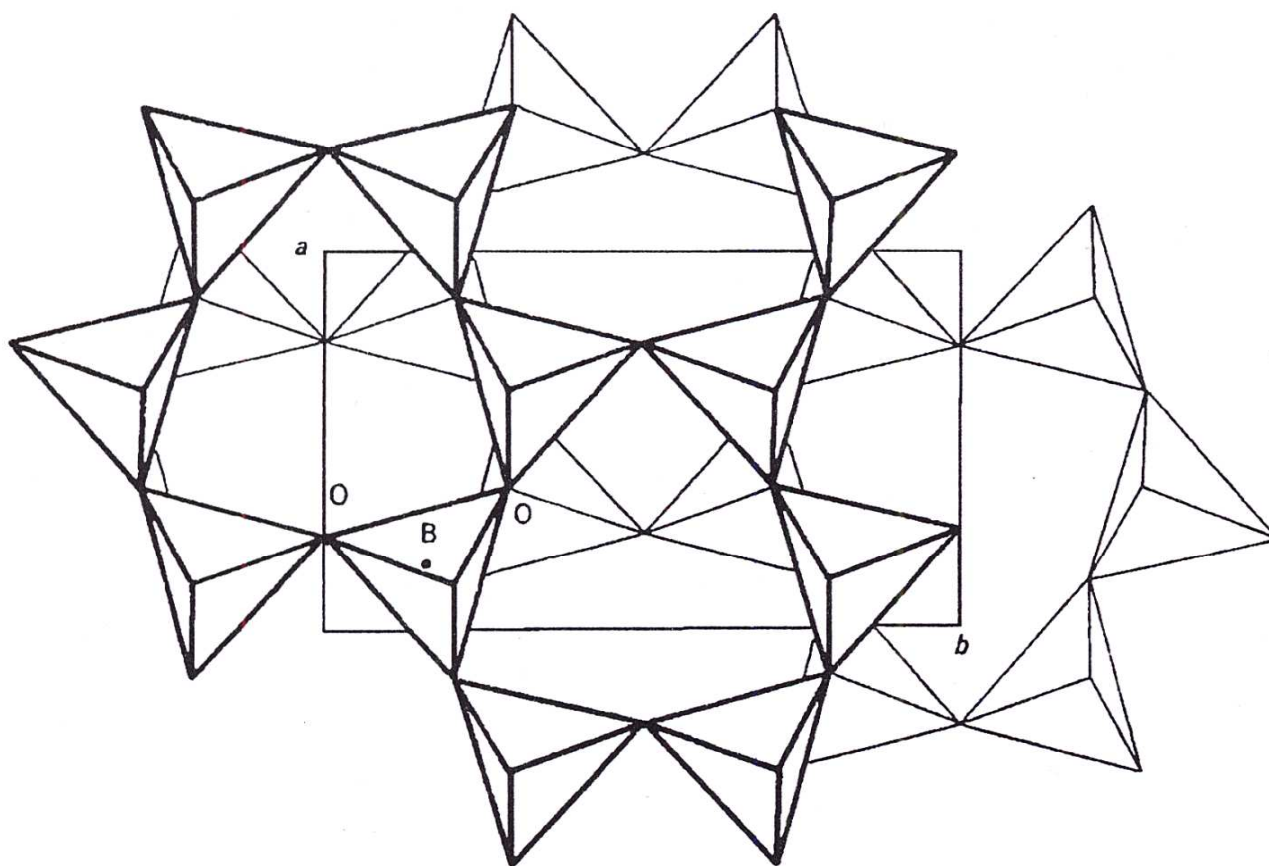
Podobna sytuacja występuje w przypadku promienia atomowego, mogą tutaj zaistnieć duże różnice, ponieważ zależy on od odległości między najbliższymi sąsiadami w kryształach, jak i również od rodzaju wiązań [7]. W przypadku gdy $q \rightarrow \infty$ zgodnie ze wzorem (1) $V(q)$ dąży do zera, natomiast w przypadku gdy $q \rightarrow 0$ $V(q) = -\frac{2}{3}E_f$. Pseudopotencjał ten jest określony jedynie dla q/k_f zmieniającego się w granicach od 0 do 2 [9][3].

Obliczenia

Do obliczeń został wybrany kryształ B_2O_3 [1]. Kryształ ten charakteryzuje się klasą symetrii $C_{cm}2_1$, przy stałych sieci $a = 4.613 \text{ \AA}$, $b = 7.803 \text{ \AA}$, $c = 4.1290 \text{ \AA}$ [1]. Atomy tlenu tworzą tetraedry, w środku których umieszczone są atomy baru. Grupa sześciu tetraedrów tworzy pierścień, co można zobaczyć na Rys. 2. Ułożenie atomów tlenu i baru powoduje, że średnie odległości między atomami wynoszą:



Jeżeli za promień atomowy weźmiemy połowę odległości między atomami [7], to promień atomowy dla tlenu wyniesie $R_o = 1.196 \text{ \AA}$ oraz dla boru $R_b = 0.7375 \text{ \AA}$. Przyjęcie takich wartości można interpretować jako przekrywanie się orbitali atomowych atomów tlenu i boru, natomiast orbitale atomów tlenu nie przekrywają się wzajemnie. Dlatego też obliczenia przeprowadzone zostały dla promieni atomowych zmieniających się w granicach od $0.73 \text{ \AA}$ do $1.37 \text{ \AA}$ dla atomów boru oraz od $1.19 \text{ \AA}$ do $1.91 \text{ \AA}$ dla atomów tlenu. Zwiększanie promienia atomu tlenu powoduje wzrost głębokości przekrywania się sąsiednich atomów, a zarazem zmniejszenie wartości pseudopotencjału zgodnie ze wzorem (1). Dla promienia atomu tlenu $R_o > 1.475 \text{ \AA}$ mamy sytuację, gdy cały atom boru zostaje przesłonięty przez sąsiednie atomy tlenu, dalszy wzrost promienia atomu tlenu powoduje przekrywanie się objętości atomów tlenu poprzez atom boru.



Rys. 2. Struktura kryształu B₂O₃, oś c jest prostopadła do płaszczyzny strony, i jest skierowana w głąb strony[1]

Wszystkie obliczenia wykonywane były za pomocą programu opracowanego przez autora w bazie około 200 fal płaskich. Zwiększenie liczby fal płaskich nie powodowało wyraźnej poprawy otrzymywanych wyników a jedynie kosmetyczne poprawki. Program pracuje w środowiskach Windows 95/98/2000/NT, proces wyznaczania struktury pasmowej można podzielić na cztery etapy:

- Generacja elementów macierzowych — elementy macierzowe generowane są za pomocą wzoru (1). Niezbędnymi elementami do ich wyznaczenia są informacje na temat rozmieszczenia atomów w komórce elementarnej, wektory translacji, stałe sieci. Pozostałe niezbędne wielkości wyliczane są automatycznie;
- Sprowadzanie macierzy wejściowej do postaci trójdzielnej;

- Obliczanie wartości własnych metodą rozkładu LU. Procedura obliczania wartości własnych jest zakończona w momencie gdy w dwóch kolejnych iteracjach wartości własne różnią się od siebie mniej niż 1%;
- Wyznaczanie wektorów własnych (opcjonalne).

Badanie zmiany E_g dokonywane były w punkcie $\Gamma[000]$ strefy Brillouina.

Wyniki obliczeń

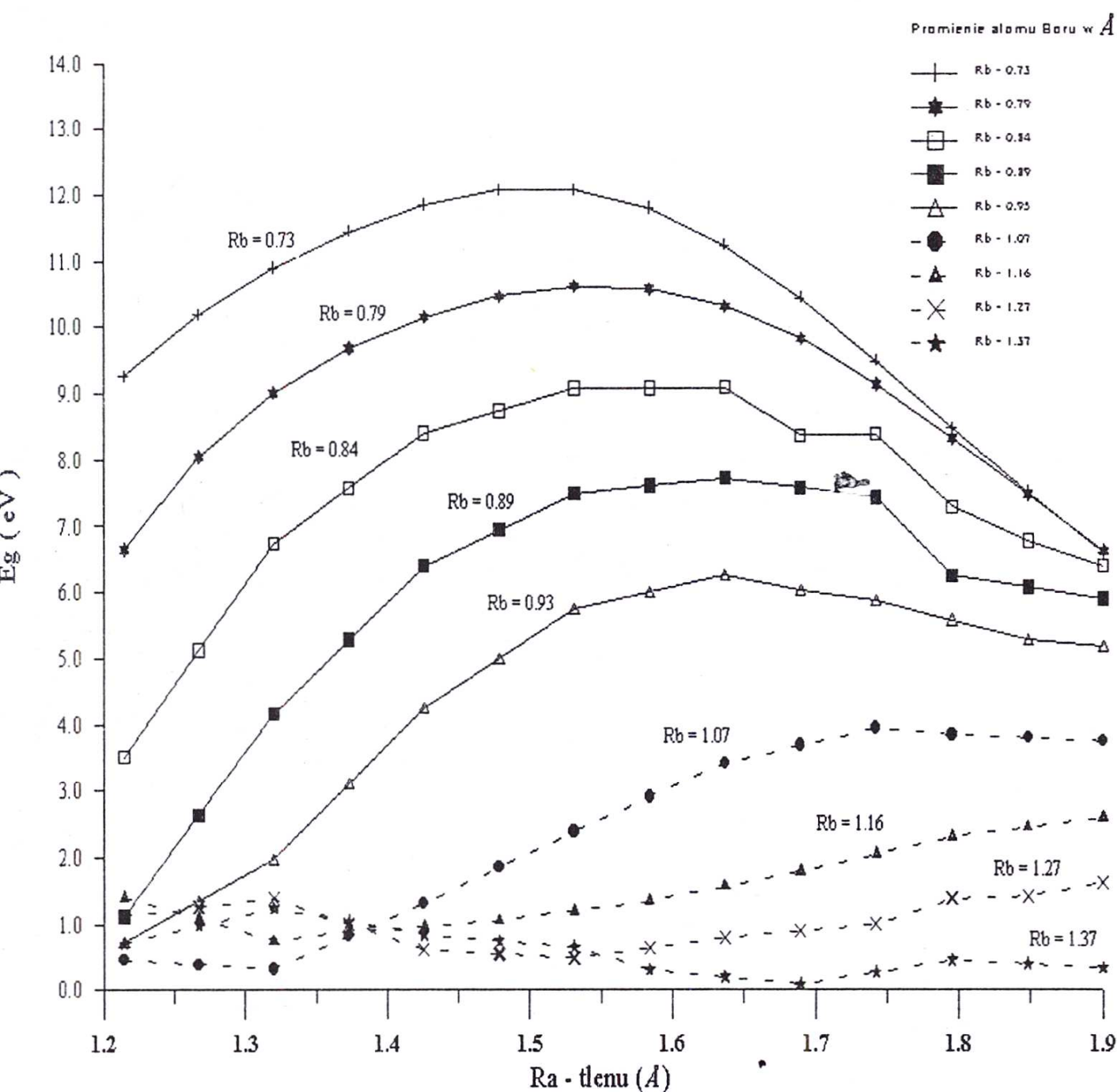
Rys. 3. przedstawia zmianę szerokości E_g w zależności od promieni atomowych tlenu i boru. Krzywe widoczne na Rys. 3. możemy podzielić na dwie grupy, wyznacznikiem podziału jest tutaj promień atomu boru. Pierwsza grupa to krzywe, dla których $R_b < 1.0 \text{ \AA}$ a druga to krzywe, dla których $R_b > 1.0 \text{ \AA}$. Dla krzywych należących do pierwszej grupy przerwa energetyczna najpierw rośnie wraz ze wzrostem promienia atomowego, osiąga maksimum a następnie maleje. Szerokość przerwy energetycznej dla tych przypadków zmienia się w granicach od 3.55 eV do 12.0 eV. Pierwsza krzywa ($R_b = 0.73 \text{ \AA}$) odpowiada połowie odległości między atomami. Dla $R_b = 0.73 \text{ \AA}$ oraz $0.79 \text{ \AA}$ przerwa energetyczna dla maksymalnego R_o jest mniejsza niż dla minimalnego R_o . Inaczej jest w przypadku krzywych dla $R_b = 0.84 \text{ \AA}$, $0.89 \text{ \AA}$ oraz $0.93 \text{ \AA}$, tutaj przerwa energetyczna dla maksymalnego R_o jest większa niż dla minimalnego R_o . Maksimum dla tych krzywych jest słabo widoczne, a po przejściu przez ekstremum następuje zmniejszenie przerwy energetycznej o około 2 eV (Rys. 3).

Krzywe o $R_b = 0.89 \text{ \AA}$ i $R_b = 0.93 \text{ \AA}$ można określić jako krzywe najlepiej przybliżające model pseudopotencjału do warunków rzeczywistych. W granicach od $R_o = 1.45 \text{ \AA}$ do $R_o = 1.75 \text{ \AA}$ zmiany szerokości przerwy energetycznej wahają się w granicach 1.5 eV. Promień $R_b = 0.89 \text{ \AA}$ odpowiada promieniowi atomu boru w wiązaniach kowalencyjnych. Natomiast szeroki przedział zmienności promienia atomowego tlenu można wytłumaczyć typem orbitali uczestniczących w wiązaniu, są to orbitale p, dla których mogą wystąpić różne stopnie przekrywania.

Sytuacja diametralnie zmienia się gdy $R_b > 1.00 \text{ \AA}$, przypadkowi temu odpowiadają cztery najniższe krzywe. Charakterystyczną własnością jest fakt, że dla $R_o \approx 1.375 \text{ \AA}$ szerokość przerwy energetycznej jest jednakowa dla wszystkich $R_b < 1.00 \text{ \AA}$ i wynosi około 0.9 eV. Wraz ze wzrostem R_o następuje wzrost przerwy energetycznej. Dla $R_b = 1.07 \text{ \AA}$ po osiągnięciu maksimum przez przerwę energetyczną następuje jej stabilizacja, dalszy wzrost promienia atomu tlenu nie powoduje zmiany szerokości przerwy. Rys. 4. przedstawia wyliczoną strukturę pasmową kryształu B_2O_3 dla $R_o = 1.584 \text{ \AA}$ oraz $R_b = 0.8976 \text{ \AA}$, wielkości te są większe od tych, wyliczonych na podstawie długości wiązań:

Tabela 1. Długości promieni atomowych wyliczonych na podstawie długości wiązań i wartości użytych do obliczeń

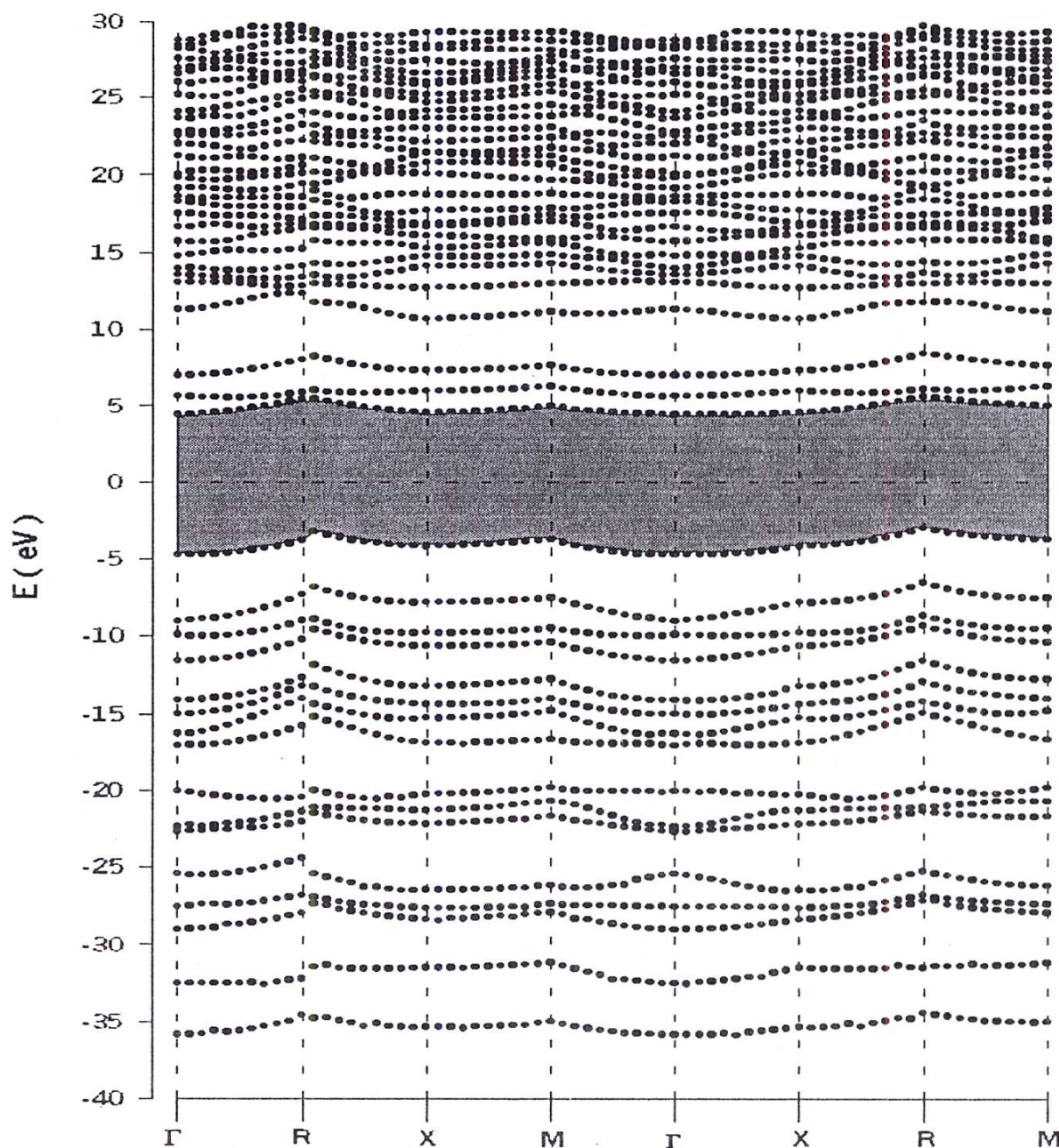
Atom	Wartość wyznaczona na podstawie długości wiązań	Wartość użyta do obliczeń	Różnica
O	1.1960 Å	1.5840 Å	0.3880 Å
B	0.7375 Å	0.8976 Å	0.1601 Å



Rys. 3. Zależność szerokości przerwy energetycznej w funkcji promienia atomu tlenu. Kolejne krzywe odpowiadają promieniom atomowym boru

Dla tych parametrów przerwa energetyczna wynosi od 8.62 eV do 9.30 eV dla przejść bezpośrednich oraz od 7.39 eV do 10.3 eV dla przejść skośnych. Otrzymana przerwa energetyczna klasyfikuje ten materiał jako dielektryk.

W przebiegu pasm przedstawionych na Rys. 4. możemy zauważyć, iż powyżej energii 10 eV następuje szereg pasm położonych blisko siebie różniących się nieznacznie energiami. Natomiast pasma walencyjne oraz pasma przewodnictwa mają określony przebieg w całej strefie Brillouina. Maksimum energii pasma walencyjnego występuje w punktach R[111] oraz M[110]. Degeneracja najniższych pasm przewodnictwa następuje jedynie w punkcie R[111].



Rys. 4. Struktura pasmowa kryształu B_2O_3 dla wybranych parametrów R_o i R_b

Wnioski

Badanie zmiany szerokości E_g w zależności od promieni atomów wykazało, iż szerokość przerwy energetycznej może zmieniać się nawet do 12 eV. Dla wartości promieni atomowych, wyliczonych na podstawie wiązań, pojawia się wyraźne maksimum przerwy energetycznej. Wraz ze wzrostem promieni atomowych maksimum przerwy energetycznej maleje. Na podstawie obliczeń można stwierdzić dużą zależność szerokości przerwy energetycznej od promieni atomowych, najbardziej optymalne wydaje się przyjąć promienie atomowe o około 25% większe od wielkości wyliczonych na podstawie długości wiązań.

Literatura

- [1] C.T. Prewitt And R.D. Shannon, Crystal Structure of a High-Pressure From B2O3, Acta Cryst., **B24**, 869 (1968).
- [2] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John & sons, Inc 1996.
- [3] W.A. Harrison, Teoria ciała stałego, PWN, Warszawa 1976.
- [4] W. Hein, The Pseudopotential Concept, Sol. Stat Phys; Advances in Research and Applications, eds: E. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Academic Publisher, London, 1–36 (1970) .
- [5] M.L. Cohen, V. Heine, The Fitting of Pseudopotential to Experimental Data and Their Subsequent Application, Sol. Stat Phys ; Advances in Research and Applications, eds: E.Ehrenreich, F.Seitz, and D.Turnbull, Academic Publisher, London 37–248 (1970).
- [6] V. Heine, D.Weaire, Pseudopotential Theory of Cohesion, Sol. Stat Phys; Advances in Research and Applications, eds: E. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Academic Publisher, London, 249–463 (1970).
- [7] J. Dereń, R. Haber, Pampuch, Chemia ciała stałego, PWN, Warszawa 1975.
- [8] I.V. Kityk, P.Smok, J. Berdowski, T. Lukasiewicz, A. Majchrowski, Density of band states in the CsLiB₆O₁₀ crystals, Physics Letters, **A 280**, 70–76 (2001).
- [9] W.A. Harrison, Phys. Rev., **131**, 2433 (1963).

P. SMOK

**The Influence of Atomic Value on the Energy Gap in Semi-Empirical
Cohen-Hein Pseudopotential**

Summary

In this work I present the band energy dispersion for B_2O_3 crystal and the influence of atomic volume on energy gap. B_2O_3 crystal is weakly piezoelectric. To solve this problem I use the semi-empirical Cohen-Hein pseudopotential. All the results was obtained with the original computer package created by autor.