

УДК 538.9

## ЧТО ЯВЛЯЕТСЯ ЗАРОДЫШЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЛИТИЕВЫХ КОЛЛОИДОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF?

© 2015 г. И. Г. Яшина (Примак), Л. И. Щепина

Научно-исследовательский институт прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Иркутский государственный университет”  
E-mail: schepina@api.isu.ru

Представлены результаты исследования различных пространственных и зарядовых конфигураций предколлоидальных центров в кристаллах фторида лития. Теоретические исследования базировались на теории функционала плотности, были использованы методы псевдопотенциала и суперячейки. Анализ структуры запрещенной зоны кристалла проводили на основании распределения плотности электронных состояний по энергии.

DOI: 10.7868/S0367676515020337

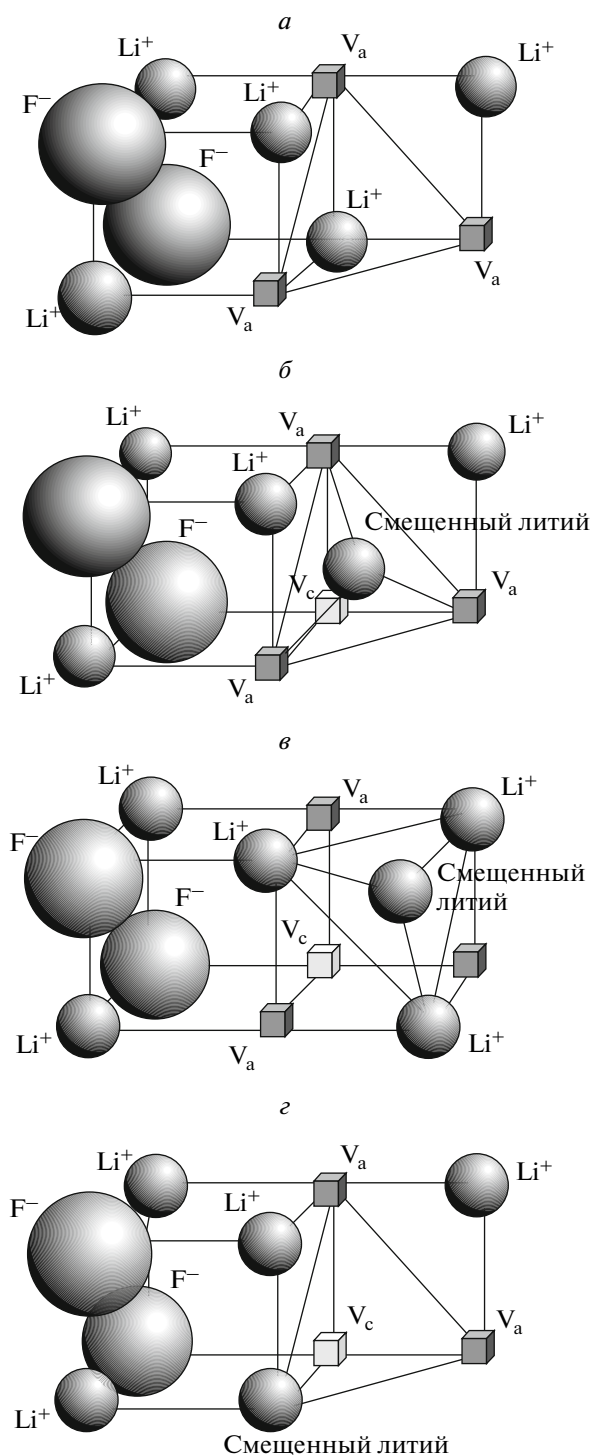
### ВВЕДЕНИЕ

Изучение конфигураций предколлоидальных центров актуально для физики наноразмерных частиц, поскольку они являются начальным звеном образования наноразмерных литиевых коллоидов. Ранее в [1] рассчитывалась электронная структура F-, H-,  $V_k$ -центров в кристаллах LiF полумпирическим методом INDO. Большой интерес представляет работа [2], в которой осуществлено компьютерное моделирование (по методу Монте-Карло) образования металлических коллоидов в треках тяжелых ионов. Авторы допускают диффузию F-центров в возбужденном состоянии. Время жизни F-центров в возбужденном состоянии  $\sim 10^{-8}$  с. Очевидно, что скорость диффузии F-центров в возбужденном состоянии не может быть выше скорости диффузии анионной вакансии, время жизни которой при комнатной температуре  $\sim 60$  с. Соотношение указанных интервалов времени мало и отражает верхнюю границу вероятности диффузии возбужденных F-центров [3]. В работе [4] рассматривается образование наноразмерных литиевых коллоидов при облучении кристалла LiF ионами Au с энергией 10 МэВ ( $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> и  $I = 120$  кА). Такое облучение создает вторичные электроны с энергией  $\sim 100$  эВ, которые в свою очередь эффективно создают локализованные катионные экситоны ( $\sim 62$  эВ). Распад последних обеспечивает образование трех-четырех пространственно коррелированных F-центров и высокоподвижных междоузельных атомов фтора. По мнению авторов данной работы, два или более пространственно разделенных F<sub>3</sub>-центра могут играть роль зародышей для образования наноразмерных литиевых коллоидов. В ряде работ [5–8] мы рассматривали роль F<sub>3</sub>- и F<sub>3</sub><sup>+</sup>-центров в образовании предколлоидальных дефектов в гамма-облученных кристаллах LiF.

Благодаря классической конфигурации, когда три F-центра лежат в плоскости (111), создаются благоприятные условия для локализации электрона в возбужденном состоянии на регулярном ближайшем катионе с одновременным смещением образуемого атома щелочного металла в плоскость (111) при оптическом термическом и радиационном воздействии. Однако предложенный механизм образования зародыша предколлоидальных центров является гипотетическим наряду с предложенными ранее моделями предколлоидальных центров: когда атом лития находится в анионной вакансии [9] или в плоскости катионов [10]. Цель данной работы – выяснить, какую конфигурацию дефектов можно отнести к начальной стадии коллоидообразования.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью моделирования предколлоидальных центров во фториде лития рассматривались различные пространственные и зарядовые конфигурации дефекта, содержащего F<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sub>3</sub><sup>+</sup>, F<sub>3</sub><sup>-</sup>-центры либо три анионные вакансии, катионную вакансию и собственный междоузельный литий. Для решения поставленной в данной работе цели был использован свободно распространяемый программный продукт Quantum Espresso [11]. Был выбран псевдопотенциал Вандербиля, что позволило из девяти электронов фтора семь рассматривать как валентные, т.е. учитывать изменения волновых функций большего числа электронов при тех же вычислительных затратах. Нами использован плосковолновой базис, состоящий из плоских волн с  $E_{cutoff} = 30$  Ридб. Для моделирования выбиралась суперячейка кубической формы



Схематическое изображение исследованных пространственных конфигураций предколлоидального центра, помещенного в суперячейку: *a* – базовая конфигурация; *б* – ближайший к плоскости анионных вакансий литий смещен в геометрический центр этой плоскости (111); *в* – ближайший к плоскости анионных вакансий литий смещен в геометрический центр плоскости катионов; *г* – ближайший к плоскости анионных вакансий литий смещен в анионную вакансию.

размером 64 атома. Псевдопотенциалы были образованы при помощи программы Vanderbilt code version 7.3.5. Как для лития, так и для фтора  $1S^2$  электроны рассматривали как остовные, остальные соответственно как валентные. Удалив из идеальной решетки три псевдоатома фтора, мы получили суперячейку с классическим  $F_3$ -центром (рисунок, *a*). В данной конфигурации суперячейка непосредственно состояла из 32 псевдопотенциалов лития, 29 псевдопотенциалов фтора, 235 электронов (29 пар Li–F и три электрона, локализованные анионными вакансиями). Рассматривались альтернативные конфигурации, соответствующие пространственному смещению ближайшего к плоскости анионных вакансий лития в анионную вакансию (рисунок, *з*), в геометрический центр плоскости катионов (рисунок, *б*), а также результат смещения ближайшего к плоскости (111) лития в геометрический центр этой плоскости (рисунок, *б*). Заряд дефекта варьировался в соответствии с рядом  $3V_a^+$ ,  $2V_a^+F$ ,  $V_a^+2F$ ,  $F_3$ ,  $F_3^-$ ,  $F_3^{2-}$ ,  $F_3^{3-}$ . Для каждого зарядового состояния были получены полная энергия системы и распределения плотности электронных состояний  $DOS(E)$  по энергии с шагом 0.0001 эВ, из анализа которых определялись глубины залегания уровней относительно дна зоны проводимости

$$D(E) = \frac{\partial n}{\partial E} \cong \frac{\delta n}{\delta E} = \sum_{E(k)=E} \frac{\delta n}{\delta k} |\nabla_k E(k)|^{-1} \times \quad (1)$$

$$\times 2_{spin} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E(k)=E} d^2k |\nabla_k E(k)|^{-1},$$

где  $n$  – электронная плотность. Результаты были проверены на сходимость для зарядового состояния  $F_3$  (в суперячейке 235 электронов) относительно следующих параметров: размер суперячейки, кинетическая энергия обрывания волновой функции, количество  $k$  точек и тип псевдопотенциала.

При расположении лития в плоскости анионов (111) (рисунок, *б*), расстояние до ближайших к нему регулярных островов лития составляет 2.077 Å. Наибольшее возмущение наблюдается, когда заряд суперячейки равен +3. В этом случае наблюдаются уровни ниже на 1.66 эВ и 1.17 эВ от дна зоны проводимости с плотностью электронных состояний 8650 и 1900 соответственно. При увеличении заряда суперячейки на один электрон плотность электронных состояний понижается до 1220 и 500, положение уровней становится ближе к дну зоны проводимости (0.64 и 0.43 эВ ниже дна зоны проводимости). При дальнейшем увеличении заряда уровней ниже дна зоны проводимости не наблюдается, зависимости  $DOS(E)$  для суперячейки с зарядом –2, –3 практически идентичны таковой для суперячейки с зарядом –1.

Положение уровней относительно дна зоны проводимости в эВ и в процентах от ширины запрещенной зоны, величина плотности электронных состояний (DOS) для этих уровней

Зарядовая конфигурация	Результирующее расположение лития								
	в плоскости катионов			в анионной вакансии			в плоскости анионных вакансий		
	DOS, отн. ед.	<i>E</i> , эВ	<i>E</i> , %	DOS, отн. ед.	<i>E</i> , эВ	<i>E</i> , %	DOS, отн. ед.	<i>E</i> , эВ	<i>E</i> , %
3V <sub>a</sub> <sup>+</sup>	3380	3.65	24.3	440	0.61	4	8650	1.66	10.9
	1760	2.39	15.9	329	0.37	2.5	1900	1.17	7.7
2V <sub>a</sub> <sup>+</sup> F	4700	2.90	18.9				1220	0.64	4.1
	1260	1.65	10.7				500	0.43	2.7
F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3430	2.22	14.6						
	740	1.01	6.7						
F <sub>3</sub>	2036	1.68	11.1						
	270	0.65	3.7						
F <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1350	1.08	7.2						
	180	0.17	1.1						
F <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	400	0.45	3.1						

При расположении лития в плоскости катионов (рисунок, *в*), расстояние до ближайших к нему регулярных остовов лития составляет 1.64 Å. В этой пространственной конфигурации энергетические уровни ниже дна зоны проводимости наблюдаются при заряде суперячейки от +3 до -2 включительно. С увеличением отрицательного заряда, как и для предыдущей пространственной конфигурации, их расположение становится более близким к дну зоны проводимости.

При расположении лития в анионной вакансии (рисунок, *г*), расстояние до ближайших к нему регулярных остовов лития составляет 2.014 Å. Созданное возмущение за счет смещения остова лития в анионную вакансию не велико, максимальная величина плотности электронных состояний для данной конфигурации равна 440. Уровни находятся не глубоко: 0.61 и 0.37 эВ. Так как глубина залегания уровней составляет 4 и 2.5% от полученной ширины запрещенной зоны, а ошибка в определении ширины запрещенной зоны в данных вычислениях составляет 8%, достоверно утверждать наличие уровней в запрещенной зоне в этой пространственной конфигурации мы не можем.

Так как предколлоидальные центры могут образовывать коллоиды с полуметаллической связью [12], справедлива та модель предколлоидальных центров, для которой энергетические уровни лежат ближе к дну зоны проводимости. Как видно из данных таблицы, это модель “литий в плоскости анионных вакансий” (для модели “литий в анионной вакансии” глубина залегания уровней сравнима с величиной ошибки вычислений). Естественно, что при расположении лития в плос-

кости катионов расстояние до ближайших катионов минимально, что создает наибольшее возмущение. Такое пространственно близкое расположение обуславливает наиболее глубокое залегание уровней относительно дна зоны проводимости (до 3.65 эВ, таблица); наибольшую разность полных энергий с начальной конфигурацией (до 13.02 эВ); наличие этих уровней даже при отрицательном заряде суперячейки.

Кратчайшее расстояние от смещаемого лития до ближайших к нему катионов изменяется для рассмотренных модифицированных пространственных конфигураций как 1 : 1.23 : 1.27 – возрастающий ряд. Разность полных энергий системы в модифицированном и начальном состоянии, как и ожидалось, изменяется как 1 : 0.34 : 0.28 – убывающий ряд (зарядовая конфигурация 3V<sub>a</sub><sup>+</sup>), а положение наиболее глубоких уровней (зарядовая конфигурация 3V<sub>a</sub><sup>+</sup>) как 1 : 0.17 : 0.45. В последнем случае видим нарушение закономерности для конфигурации “литий в плоскости анионных вакансий”. Кроме того, только для этой конфигурации была достигнута сходимость в самосогласованном расчете для зарядового состояния +4, т.е. с дефекта был “сорван” электрон. Именно эту конфигурацию дефекта отличает наименьшая связь остовов атомов с валентными электронами. Следовательно, полуметаллическая связь наиболее сильна именно в этой конфигурации. Об этом свидетельствуют и максимальные значения (относительно других конфигураций) плотности электронных состояний для уровней ниже дна зоны проводимости: 8650 и 1900 для зарядового состояния +3

(см. таблицу), а также 7108 и 1220 для состояния +4. Положение уровней относительно дна зоны проводимости в последнем случае составило: 1.55 и 1.1 эВ. Эти высокие значения не закономерны с классической точки зрения, не исходят из геометрии дефекта и кулоновского взаимодействия, по всей вероятности, наблюдается квантоворазмерный эффект. Конфигурация “литий в плоскости анионных вакансий” – энергетически наиболее близка к начальной, когда литий находится в регулярном узле решетки (разность полных энергий минимальна: от 0.762 до 3.66 эВ). Кроме того, изменение полной энергии системы при смещении лития слабо зависит от зарядового состояния системы для всех конечных конфигураций, за исключением смещения остова атома лития в плоскость анионов. Изменение энергии в этом случае с увеличением числа валентных электронов в системе с 232 до 237 уменьшается практически в 3 раза, тогда как для других конфигураций изменения не превышают 19%. Такое уменьшение говорит о том, что при увеличении отрицательного заряда дефекта вероятность смещения лития в плоскость анионных вакансий возрастает также в 3 раза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы возможные конфигурации зародыша коллоида щелочного металла при помощи квантово-химических расчетов, реализованных “из первых принципов”, т.е. без использования экспериментальных параметров. В результате получены зависимости плотности электронных состояний от энергии, описывающие строение запрещенной зоны для каждой исследованной пространственно-зарядовой конфигурации. В запрещенной зоне обнаружено наличие уровней ниже дна зоны проводимости для двух конфигураций: литий смещен в плоскость катионов и в плоскость анионных вакансий (111). Наибольшее значение плотности электронных состояний зафиксировано для пространственной конфигурации “литий смещен в плоскость (111)” при заряде системы +3. Этот же

вариант размещения лития оказался наиболее энергетически близким к начальной конфигурации. Таким образом, мы приходим к выводу: на начальных стадиях облучения наиболее вероятно расположение лития в плоскости анионных вакансий (111). При наличии таких образований в кристалле в непосредственной близости друг к другу может происходить их агрегация с образованием мельчайшей коллоидальной частицы щелочного металла в результате оптического, термического или радиационного воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госзадание на проведение НИР № 091-14-105).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shluger A., Kotomin E.A.* // Phys. Status Solidi B. 1982. V. 109. P. 75.
2. *Kashcheyevs V., Kotomin E.A., Kuzovkov V.N.* // Radiat. Eff. Def. Solids. 2001. V. 155. P. 145.
3. *Мартынович Е.Ф.* Центры окраски в лазерных кристаллах. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2004. 226 с.
4. *Lushchik A., Lushchik Ch., Schwartz K. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. 054114.
5. *Щепина Л.И., Саломатов В.Н., Юрьева Т.Г.* // Изв. вузов. Физика. 1999. Т. 42. № 11. С. 14.
6. *Щепина Л.И., Колесников С.С., Калихман В.Н., Теряева И.В.* // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. № 2. С. 260.
7. *Щепина Л.И., Колесников С.С., Калихман В.Н., Теряева И.В.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 4. С. 622.
8. *Щепина Л.И.* // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104. № 6. С. 955.
9. *Ворожейкина Л.Ф., Политов Н.Г.* // Электронные и ионные процессы в твердых телах. 1971. Вып. 4. С. 36.
10. *Farge Y.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. № 12. P. 4597.
11. *Gianozzi P.* // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. 395502.
12. *Шварц К.К., Экманис Ю.А.* Диэлектрические материалы: Радиационные процессы и радиационная стойкость. Рига: Знание, 1989. 187 с.