

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛА AgCl С АДсорБИРОВАННЫМ НА АТОМНО-ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИОНОМ СЕРЕБРА

Ю. К. Тимошенко, В. А. Шунина

*Воронежский государственный университет*

Полуэмпирическим методом сильной связи с самосогласованием по эффективным зарядам и дипольным моментам ионов рассчитаны полные и локальные плотности состояний нанокристаллов AgCl с адсорбированным ионом серебра. Адсорбция рассматривалась как на атомно-шероховатой поверхности (вблизи ступеньки и излома ступеньки), так и на гладкой поверхности. На основе полученных данных делается, в частности, вывод, что следует ожидать усиление локализации фотоэлектронов с уменьшением количества ближайших к адсорбированному иону анионов подложки. То есть, наиболее эффективный захват фотоэлектрона должен происходить при адсорбции на гладкой поверхности, а не вблизи ступенек и их изломов, как до сих пор было принято считать.

Как известно, на фотофизические процессы в галогенидах серебра большое влияние оказывают адсорбционные центры. В частности, принято считать, что адсорбированные атомы серебра ответственны за образование поверхностного скрытого изображения в этих кристаллах. Причем, наиболее предпочтительными местами образования кластеров серебра, как полагают, являются позиции вблизи поверхностных ступенек и их изломов. Так, в работе Бетцольда [1] рассчитаны энергии связи отдельных атомов и кластеров серебра, адсорбированных на атомно-шероховатой поверхности AgBr. Использовались кластерный подход и приближение функционала плотности с применением неэмпирических псевдопотенциалов. Рассматривалась адсорбция кластеров серебра, содержащих от одного до четырех атомов, вблизи излома поверхностной ступеньки. Вычисления проводились по компьютерной программе САДРАС, которая позволяет рассчитывать энергию кластеров, находящихся в кристаллическом окружении. В этой работе система ионов представляла собой полусферу, на плоской части которой располагался излом ступеньки. Система содержала около 1200 ионов, однако квантовомеханический расчет проводился для относительно небольшого числа ионов, расположенных вблизи излома. Для положительно и отрицательно заряженных изломов рассматривался кластер  $Ag_4Br_4$ ; для двойных отрицательных изломов — кластер  $Ag_5Br_4$ . Сначала рас-

считывалась равновесная геометрия соответствующего малоатомного кластера, помещенного вблизи излома и находящегося в поле фиксированных в пространстве точечных зарядов полусферы. Затем найденные зарядовые плотности использовались для поиска релаксированной конфигурации точечных ионов полусферы. Далее итерационный процесс продолжался до удовлетворения критерия самосогласования. Были вычислены ионизационные потенциалы, электронное сродство к электрону, а также энергии связи адсорбированных серебряных кластеров.

Ввиду крайне небольшого размера кластеров, которые рассматривались автором квантовомеханически, подход, развитый в статье [1], не позволяет получить информацию о положениях одноэлектронных энергетических уровней адсорбционных состояний относительно краев зон, что необходимо для адекватной интерпретации электронно-дырочных процессов в галогенидах серебра. Для решения такой задачи необходимо увеличить количество ионов в кластерах до  $\sim 10^2 - 10^3$ , что делает невозможным использование неэмпирических методик расчета.

В настоящей работе предпринята попытка расчета в рамках полуэмпирического подхода одноэлектронных состояний нанокристалла (НК) AgCl, состоящего из приблизительно 500 ионов, с адсорбированным на атомно-шероховатой поверхности НК ионом  $Ag^+$ . Рассмотрение адсорбции иона серебра мотивируется необходимостью понимания начальной стадии образования скрытого поверхностного изображения (аргументацию см. в [2]).

Ранее нами уже рассчитывался одноэлектронный энергетический спектр НК хлорида серебра с адсорбированным на гладкой поверхности ионом  $Ag^+$  [2]. Ион располагался над поверхностным анионом НК, ограниченного поверхностями типа (100). Рассматривались два варианта: НК размером  $5 \times 5 \times 4$  (в единицах межионного расстояния) и НК размером  $5 \times 5 \times 5$ . В первом случае адсорбированный ион и НК образовывали заряженную систему, а во втором — электронейтральную систему. Первоначально адсорбированный ион располагался в первом пустом узле над НК, представляющим собой фрагмент идеального кристалла. Затем равновесная геометрия этой системы находилась путем минимизации по смещениям ионов полной потенциальной энергии в приближении точечных поляризующихся ионов. Электронная структура рассчитывалась в полуэмпирическом приближении сильной связи с самосогласованием по эффективным зарядам и дипольным моментам ионов. В целях качественного анализа полученный одноэлектронный спектр НК сравнивался с зонной структурой идеального кристалла хлорида серебра, рассчитанного в том же самом теоретическом приближении, что и НК. Оказалось, что в случае электронейтральной системы в области запрещенной зоны кристалла энергетические уровни отсутствуют. В то же время, для положительно заряженной системы имеются довольно много незаполненных уровней в области запрещенной зоны. Кроме того, помимо некоторого перераспределения плотности состояний имеет место сдвиг как целого плотности состояний заряженного НК вниз по шкале энергий. На основе полученных данных предложена качественная схема образования поверхностных центров типа  $Ag_2^+$ . Заметим, что методика расчета работы [2] использовалась нами позднее и для исследования электронной структуры НК и квантовых нитей хлоридов калия и серебра, содержащих краевые дислокации [3–6].

По сравнению с работой [4], мы рассматривали НК, содержащие в 4–5 раз больше ионов. Использовался тот же теоретический подход, что и в работах [2–6]. Параметры модели точечных поляризующихся ионов были взяты из [4], а параметры Слейтера—Костера из [7]. Были рассчитаны локальные и полные плотности состояний, как для НК с адсорбированным ионом  $Ag^+$ , так и без него. НК, служившие

подложкой для адсорбированного иона серебра, содержали 484, 550 и 580 ионов (см. рис. 1). Первый из этих нанокристаллов был ограничен гладкой поверхностью. Кластер из 550 ионов содержал ступеньку на одной из граней, а кластер из 581 иона — излом ступеньки. Адсорбированный ион располагался над поверхностным анионом как и в работе [2]. В случае атомно-шероховатой поверхности, расположение адсорбированного иона показано на рис. 1. Таким образом, в случае гладкой поверхности адсорбированный ион серебра имеет один ближайший анион подложки, в случае адсорбции вблизи ступеньки — 2 аниона подложки, а в случае адсорбции вблизи излома ступеньки — 3 аниона подложки. Будем условно различать эти три рассмотренных варианта путем введения понятия о  $n$ -координированной адсорбции, где  $n = 1, 2, 3$  для гладкой поверхности, ступеньки и излома ступеньки соответственно.

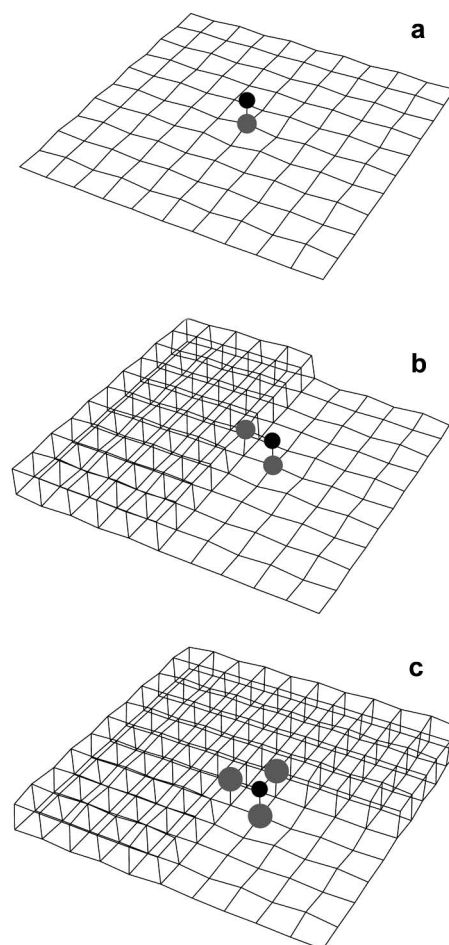


Рис. 1. Поверхностная часть релаксированных НК  $AgCl$ . Варианты а, б и с относятся к НК из 485, 551 и 581 ионов соответственно. Черный диск означает адсорбированный ион серебра

На рис. 2 и 3 приведены полные плотности состояний (ППС) для НК с адсорбированным на поверхности катионом и с чистой поверхностью, а на рис. 4 локальные плотности состояний (ЛПС) для адсорбированного иона серебра. На всех рис. 2–4, помимо рассчитанных нами плотностей состояний НК, тонированием показаны области разрешенных зонных состояний идеального кристалла хлорида серебра, вычисленных с теми же самыми параметрами Слейтера–Костера, что и использовались нами при рассмотрении электронной структуры НК. Совмещение на одном графике плотности состояний НК и краев валентной зоны и зоны проводимости идеального кристалла хлорида серебра облегчает качественную интерпретацию полученных результатов. Ноль на энергетической шкале совмещен с постоянной muffin-tin потенциала, который используется в работе [7] для расчета зонной структуры хлорида серебра.

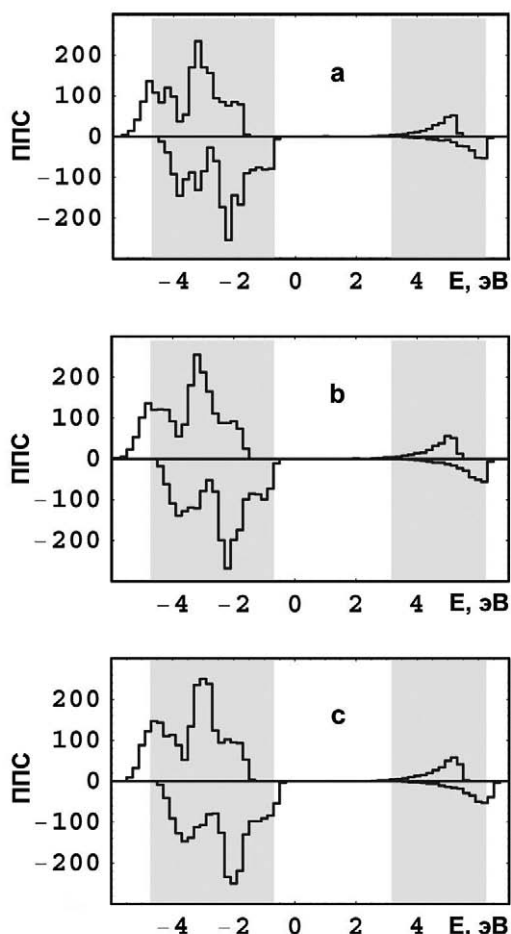


Рис. 2. Гистограммы ППС НК AgCl с адсорбированным ионом серебра и с чистой поверхностью (в последнем случае с обратным знаком). Варианты: а — подложка из 484 ионов, б — подложка из 550 ионов, с — подложка из 580 ионов)

ЛПС рассчитывалась по известной формуле для ортонормированного базиса

$$\rho_l(\varepsilon) = \sum_i \sum_{\alpha \in l} C_{l\alpha,i}^2 \delta(\varepsilon - E_i), \quad (1)$$

где  $l$  — номер иона,  $\alpha$  — тип атомной орбитали,  $i$  — номер состояния,  $C_{l\alpha,i}$  — орбитальный коэффициент в разложении волновой функции НК по атомным орбиталям  $\varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ , соответствующей энергии  $E_i$ , в формуле:

$$\Psi_l(\mathbf{r}) = \sum_l \sum_{\alpha \in l} C_{l\alpha,i}^2 \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l), \quad (2)$$

Для визуализации ЛПС НК на графиках строились весовые множители  $\sum_{\alpha \in l} C_{l\alpha,i}^2$ , стоящие перед  $\delta$ -функцией в формуле (1). В соответствии с общепринятой практикой графики, на которых изображены эти весовые множители, мы будем называть графиками ЛПС, пони-

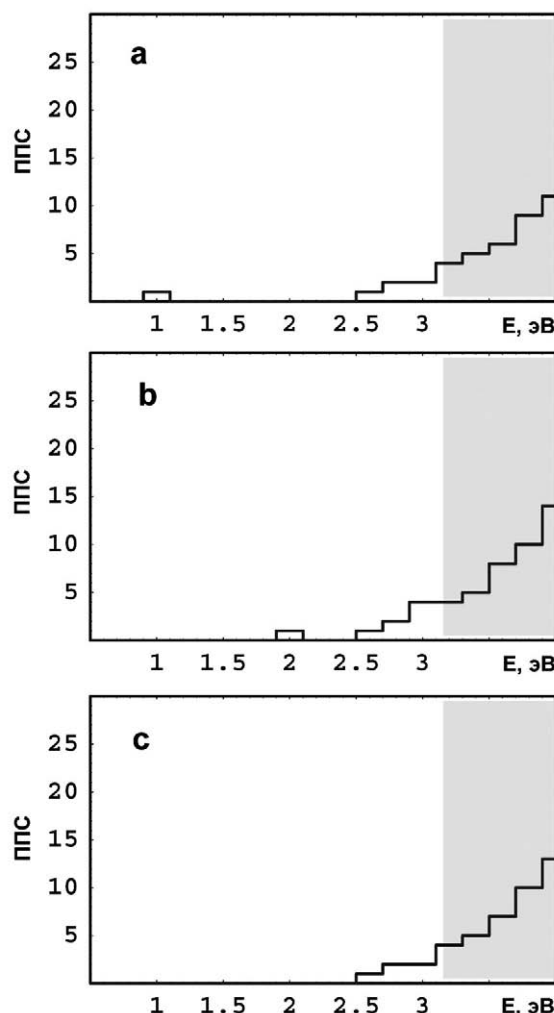


Рис. 3. Гистограммы ЛПС НК AgCl с адсорбированным ионом серебра, соответствующих областям расположения уровней нижайших незаполненных состояний. (а — НК из 485 ионов, б — НК из 551 иона, с — НК из 581 иона)

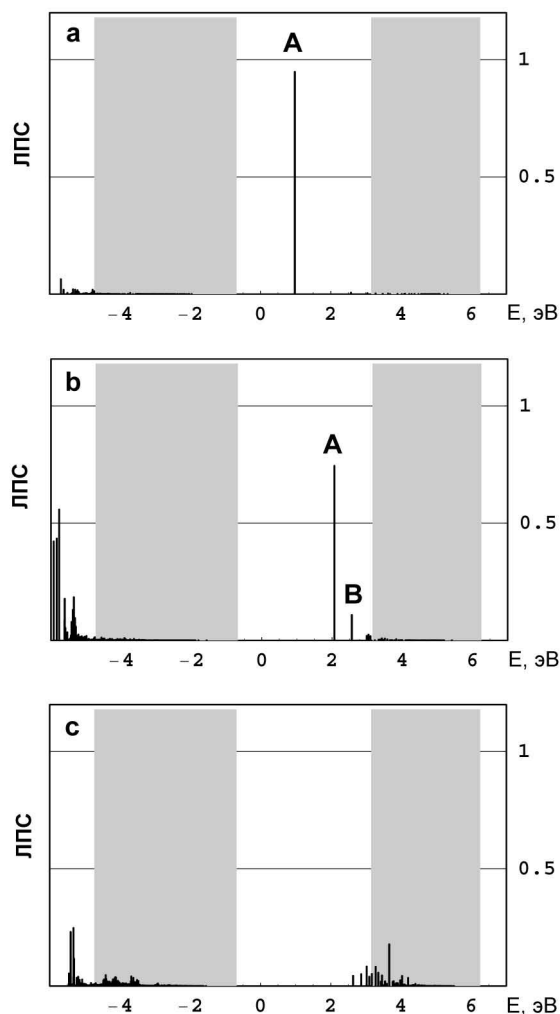


Рис. 4. ЛПС для адсорбированного иона серебра (а — НК из 485 ионов, б — НК из 551 иона, с — НК из 581 иона)

мая при этом известную условность данной терминологии.

Обратимся к рассмотрению гистограмм ЛПС, исследуемых НК (рис. 2 и 3). На этих гистограммах хорошо виден сдвиг вниз по шкале энергий всех энергетических уровней НК под действием поля иона  $Ag^+$ . Для детализации сдвигов этих уровней на рис. 3 приведены фрагменты гистограмм, соответствующих областям расположения уровней нижайших незаполненных состояний. Из этих рисунков следует, что при увеличении координационного числа адсорбированного иона уровни незаполненных состояний довольно сильно сдвигаются в сторону дна зоны проводимости идеального кристалла. В то же время, самые верхние заполненные уровни малочувствительны к изменению координации адсорбированного иона. Положение

верхних заполненных уровней для всех трех вариантов колеблется около  $-1,5$  эВ, что соответствует примерно  $1/5$  ширины валентной зоны кристалла.

Из рис. 4 (а) следует, что положительное поле адсорбированного иона сильнейшим образом сдвигает энергетические уровни вниз по шкале энергий. Узкий пик, расположенный вблизи середины запрещенной зоны идеального кристалла соответствует незанятым состояниям. Качественно аналогичный результат для адсорбированного иона серебра на гладкой поверхности был получен для подложки, содержащей всего 100 ионов [2].

В случае двухкоординированной адсорбции (расположение адсорбированного иона вблизи ступеньки) локальная плотность состояний модифицируется (см. рис. 4 (б)). Видно, что пик в запрещенной зоне распадается на два пика. Их высота меньше, чем для однокоординированной адсорбции, причем пики смещены в сторону зоны проводимости.

На рис. 4 (с) приведена ЛПС для трехкоординированной адсорбции, когда адсорбированный ион располагается вблизи излома ступеньки. Локализация пика в этом случае резко уменьшается. На этом рисунке наблюдается серия пиков (на которые разбиваются пики А и В), значительная часть которых расположена в области дна зоны проводимости идеального кристалла.

Энергия нижнего незаполненного уровня для НК хлорида серебра в случае однокоординированной адсорбции оказалась равна  $0,99$  эВ; для двухкоординированной адсорбции — равна  $2,00$  эВ; для трехкоординированной адсорбции — равна  $2,62$  эВ. То есть эти уровни находятся ниже дна зоны проводимости идеального кристалла на  $2,17$ ,  $1,15$  и  $0,53$  эВ соответственно. Заметим, что хотя расчеты проводились с учетом поляризации, влияние кулоновского поля адсорбированного иона на положение энергетических уровней в рамках использованных аппроксимаций, по-видимому, несколько завышено (о важности учета поляризационных эффектов при расчете одноэлектронного спектра полярных кристаллов см. в [3]).

Таким образом, в настоящей работе обнаружена корреляция между координационным числом адсорбированного иона серебра и видом одноэлектронного энергетического спектра НК хлорида серебра, содержащего на поверхности

этот адсорбированный ион. Установлено, что с увеличением координационного числа адсорбированного иона, уменьшается локализация незанятых состояний в области запрещенной зоны идеального кристалла, возникающих при адсорбции. Выявлена очень слабая чувствительность самых верхних заполненных уровней НК к изменению координационного числа адсорбированного иона. А именно: во всех рассматриваемых вариантах самые верхние заполненные уровни располагались вблизи энергии  $-1,5$  эВ, что соответствует примерно  $1/5$  ширины валентной зоны. Полученные результаты позволяют заключить, что при любых рассмотренных вариантах адсорбции должно происходить эффективное вытеснение дырок из области, где адсорбирован ион. В то же время, фотоэлектроны должны локализоваться вблизи адсорбционного центра. Причем локализация фотоэлектронов будет тем больше, чем меньше координационное число адсорбированного иона; то есть, наиболее эффективный захват

фотоэлектрона должен происходить при адсорбции на гладкой поверхности, а не вблизи ступенек и их изломов, как до сих пор было принято считать.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baetzold R.S. // Journal of Imaging Science and Technology. — 1998. V. 43, № 1. — P. 30.
2. Тимошенко Ю.К., Шунина В.А., Латышев А.Н. // Известия РАН. Сер. физическая. — 1997. Т. 61, № 5. — С. 961.
3. Тимошенко Ю.К., Шунина В.А. // Физика твердого тела. — 2002. — Т. 44, № 5. — С. 853.
4. Тимошенко Ю.К., Шунина В.А. // Известия РАН. Сер. физическая. — 2004. — Т. 68, № 7. — С. 1035.
5. Тимошенко Ю.К., Шунина В.А. // Вестник ВГУ, Сер. Физика, Математика. — 2004. — № 2. — С. 85.
6. Timoshenko Yu.K., Shunina V.A. // Phys. Stat. Sol. (c) — 2005. — Vol. 2, № 6. — P. 1788.
7. Farberovich O.V., Timoshenko Yu.K., Bugakov A.M., Domashevskaya E.P. // Solid State Commun. — 1981. Vol. 40, № 5. — P. 559.