

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ AgCl И AgCl:I С АДСОРБИРОВАННЫМ ИОНОМ СЕРЕБРА

Ю. К. Тимошенко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 22.11.2009 г.

Аннотация. Теоретически исследованы спектры поглощения в электрическом дипольном приближении нанокристаллов AgCl и AgCl:I. Показано, что присутствие адсорбированного иона Ag^+ на кристаллической поверхности уменьшает локализацию состояний йодной примеси замещения и что у спектра поглощения в таком случае отсутствует характерная структура, которая могла бы быть связана с этой примесью.

Ключевые слова: нанокристаллы AgCl, йодная примесь замещения, адсорбированный ион серебра, метод сильной связи, метод рекурсий, спектр поглощения, электрическое дипольное приближение

Annotation. Absorption spectrums of AgCl and AgCl:I nanocrystals are theoretically studied in electrical dipole approximation. It is shown that presence of an adsorbed ion Ag^+ on a nanocrystal surface decreases the localization of states of iodine substitutional impurity and that absorption spectrum in such case have not the characteristic structure which could be related to this impurity.

Keywords: AgCl nanocrystals, iodine substitutional impurity, adsorbed silver ion, tight-binding method, recursion method, absorption spectrum, electrical dipole approximation

ВВЕДЕНИЕ

Данная статья посвящена теоретическому исследованию влияния заряженного дефекта на электронные состояния нейтральной примеси и вероятности квантовых переходов в наноразмерной системе. Этот аспект теории заряженных дефектов мало изучен (во всяком случае, автору не известны теоретические работы по этой тематике). Чтобы упростить решение задачи, будем рассматривать нанокристалл (НК) хлорида серебра, ограниченный поверхностями типа (100) и содержащий на одной из поверхностей адсорбированный ион серебра Ag^+ (заряженный поверхностный дефект) в позиции над поверхностным анионом Cl^- , а также изоэлектронную примесь замещения I. Как известно из экспериментальных и теоретических данных [1, 2], йодная примесь является дырочной ловушкой и способна существенно влиять на фотофизические процессы в хлориде серебра. Поэтому, выполненные в настоящей работе расчеты электронных состояний йодной примеси и спектров поглощения системы, содержащей заряженный дефект, представляют интерес не только для теории дефектов, но и для смежных разделов физики конденсированного состояния. *

ТЕОРИЯ

Ранее электронная структура НК AgCl с адсорбированным ионом серебра была достаточно подробно исследована в работе [3]. В этой работе рассматривались НК, состоящие из «целых ионов». Это позволяет избежать некоторых проблем. Равновесная пространственная конфигурация НК находилась с использованием модели точечных поляризуемых ионов. Затем исследовалась электронная структура самосогласованным методом сильной связи. В базисный набор включались 4d, 5s атомные орбитали (АО) серебра и 3p АО хлора. Все необходимые формулы и численные значения параметров, а также некоторые сведения об электронной структуре AgCl содержатся в работе [3]. При рассмотрении нанокристаллов AgCl:I в настоящей статье методика расчетов электронной структуры, изложенная в [3], претерпела небольшую модификацию с учетом результатов работы [2]. Расчет методом функций Грина электронной структуры кристалла с изоэлектронной йодной примесью замещения, проведенный в этой работе, показал, что имеется трижды вырожденный (без учета спина) локальный уровень симметрии F_{1u} , отщепленный от потолка валентной зоны на 0.08 eV. В диагональном приближении (т. е., когда учи-

тываются вызванные примесью изменения только в диагональных элементах матрицы гамильтониана) получается близкий результат. Полученные данные неплохо коррелируют с экспериментальными спектрами поглощения $AgCl:I$ [1]. Так как согласно [2] искажения решетки вблизи йодной примеси в кристалле $AgCl$ не слишком велики, в настоящей работе этими искажениями полностью пренебрегалось (т. е., использовались координаты ионов равновесной пространственной конфигурации соответствующего нанокристалла $AgCl$). Далее, диагональный параметр Слейтера—Костера, отвечающий $5p$ АО йода, вычислялся как сумма диагонального параметра Слейтера—Костера для $3p$ АО хлора и поправки (1.105 эВ).

В настоящей работе принципиально новым моментом по сравнению с [3] являются расчеты вероятностей квантовых переходов и спектров поглощения нанокристаллов. Хотя, вообще говоря, энергия поглощенного кванта не равна разности одночастичных энергий системы в основном состоянии, в целях качественного анализа это часто допускают [4, 5]. В настоящей работе также для расчетов вероятностей переходов и коэффициента поглощения в электрическом дипольном приближении используются формулы (см., например, [6]):

$$\mathcal{P}_{n \rightarrow n'} = c_1 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{n'n} |^2 \delta(E_{n'} - E_n - \hbar\omega), \quad (1)$$

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{c_2}{\hbar\omega} \sum_{n,n'} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{n'n} |^2 \delta(E_{n'} - E_n - \hbar\omega), \quad (2)$$

где

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{n'n} = \langle \psi_{n'} | -i\hbar \mathbf{e} \cdot \nabla | \psi_n \rangle. \quad (3)$$

Здесь (3) — матричный элемент оптического перехода; c_1, c_2 — константы; \mathbf{e} — единичный вектор, параллельный вектору напряженности электрического поля волны; E_n и ψ_n — энергия и волновая функция n -го одноэлектронного состояния; $\hbar\omega$ энергия кванта. Для расчета матричных элементов (3), следуя работе [5], использовались АО, традиционно применяемые в квантовой химии. Строго говоря, такой подход страдает эклектикой, так как для вычисления матричных элементов гамильтониана в нашем варианте метода сильной связи АО в явном виде не используются. Тем не менее такая эклектическая методика позволила авторам [5] провести успешный анализ дипольных матричных элементов квантового провода кремния в качественном согласии с более поздними неэмпирическими расчетами.

Далее, квантовохимические АО не образуют ортонормированный набор функций. Между тем, в нашем варианте метода сильной связи это предполагается. Поэтому проводилась ортогонализация по Лёвдину [7]. Использовался итерационный алгоритм, предложенный в работе [8].

Далее, формулы (1), (2) соответствуют возбуждениям полупроводника, при которых образуются невзаимодействующие электронно-дырочные пары. Абсолютные значения вероятностей оптических переходов, рассчитанных таким образом, обычно недостаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для улучшения согласия с экспериментом требуется применение более адекватных теоретических подходов, учитывающих электронную корреляцию. Однако в настоящей работе будут использоваться вероятности оптических переходов не в абсолютных, а в относительных единицах для нанокристаллов с заряженным дефектом и без него. Поэтому, применение формул (1), (2) вполне приемлемо для качественного анализа влияния заряженного дефекта на вероятности квантовых переходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе роль подложки для адсорбированного иона серебра играют НК из 484 ионов ($Ag_{242}Cl_{242}$). Адсорбированный ион Ag^+ располагался над центральным анионом Cl поверхностного слоя — центром адсорбции (см. рис. 2(а) в статье [3]; еще три слоя размером 11×11 ионов расположены ниже фрагмента НК, представленного на этом рисунке). Считая этот поверхностный слой первым, изоэлектронную примесь замещения Γ расположим в центре третьего слоя на оси четвертого порядка (симметрия системы C_{4v}). Будем рассматривать нанокристаллы $AgCl$ and $Ag:I$ как с адсорбированным ионом, так и без него.

На рисунках 1 и 2 представлены локальные парциальные и полные плотности состояний (ЛППС и ППС), приходящиеся на одну АО. В иллюстративных целях серым цветом выделены области зон идеального кристалла. Для расчета использовался метод рекурсий [9, 10]. Частично учитывалось самосогласование по дипольным моментам ионов. Ноль на энергетической шкале выбирался так же, как и в [3]. ЛППС на рис. 1 имеет высокий узкий пик в области самого вер-

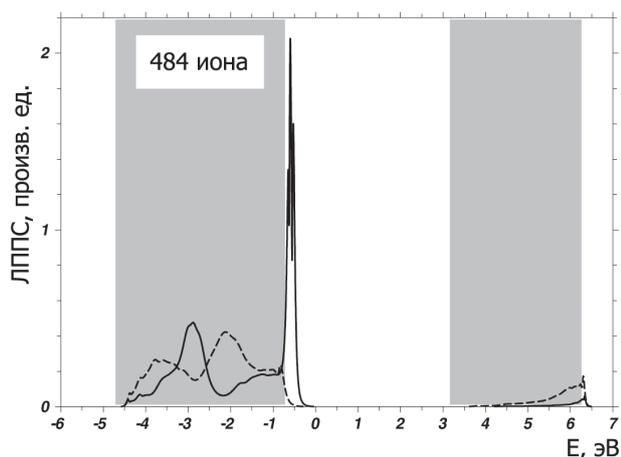


Рис. 1. I 5p ЛППС (сплошная линия) и ППС $\text{Ag}_{242}\text{Cl}_{241}\text{I}$

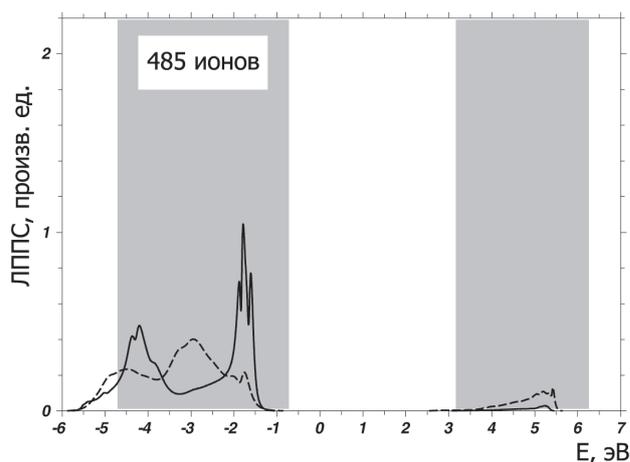


Рис. 2. I 5p (сплошная линия) и ППС $(\text{Ag}_{243}\text{Cl}_{241}\text{I})^+$

хнего заполненного уровня $\text{Ag}_{242}\text{Cl}_{241}\text{I}$, что свидетельствует о наличии довольно значительно локализованных вблизи примеси состояний. В ЛППС для нанокристалла с адсорбированным ионом этот пик сдвинут вниз по энергетической шкале относительно самого верхнего заполненного уровня $(\text{Ag}_{243}\text{Cl}_{241}\text{I})^+$, несколько уширен и имеет примерно вдвое меньшую высоту (см. рис. 2). Если бы речь шла о кристаллах, то можно было бы сказать, что при адсорбции иона Ag^+ локальные состояния йодного центра становятся псевдолокальными (но так как нанокристаллы не обладают квазинепрерывным одноэлектронным энергетическим спектром, то уместнее говорить просто о *локализации* состояний). Следовательно, адсорбция иона Ag^+ приводит к существенному уменьшению локализации волновых функций вблизи йодной примеси.

Далее, рассчитанные спектры поглощения и межзонные плотности состояний представлены на рис. 3—6. В формуле (2) $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{n'n}|^2$ было заменено на $|\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{M}_{n'n}|^2 + |\mathbf{e}_y \cdot \mathbf{M}_{n'n}|^2 + |\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{M}_{n'n}|^2$. Максимальное значение вероятности квантового перехода для НК $\text{Ag}_{242}\text{Cl}_{242}$ при энергии фотона до 5.5 эВ принималось равным единице. Исходя из этого рассчитывались вероятности переходов и спектры поглощения всех НК. Межзонные плотности состояний вычислялись по формуле (2), в которой матричный элемент оптического перехода полагался равным единице. В соответствии со сложившейся практикой [11], дельта-функция в формуле (2) заменялась гауссианом. Для лучшего визуального восприятия межзонные плотности состояний нормировались так, чтобы их максимумы совпадали с максимумами соответствующих спектров поглощения.

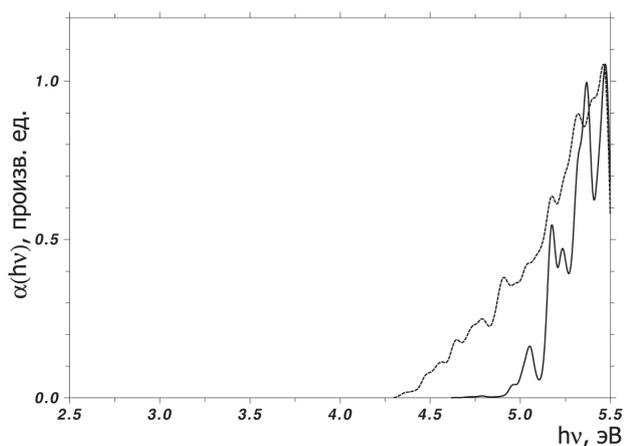


Рис. 3. Спектр поглощения (сплошная линия) и межзонная плотность состояний для НК $\text{Ag}_{242}\text{Cl}_{242}$

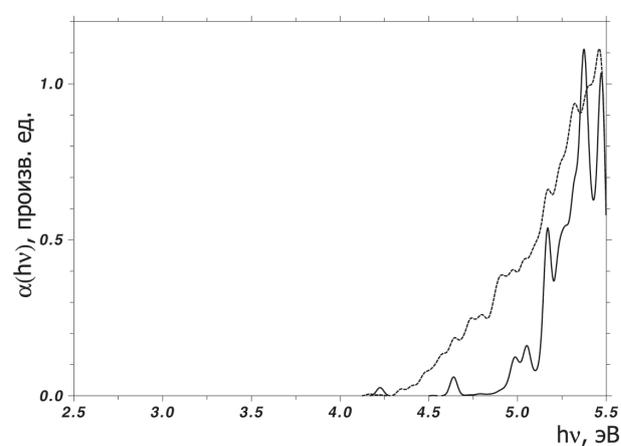


Рис. 4. Спектр поглощения (сплошная линия) и межзонная плотность состояний для НК $\text{Ag}_{242}\text{Cl}_{241}\text{I}$

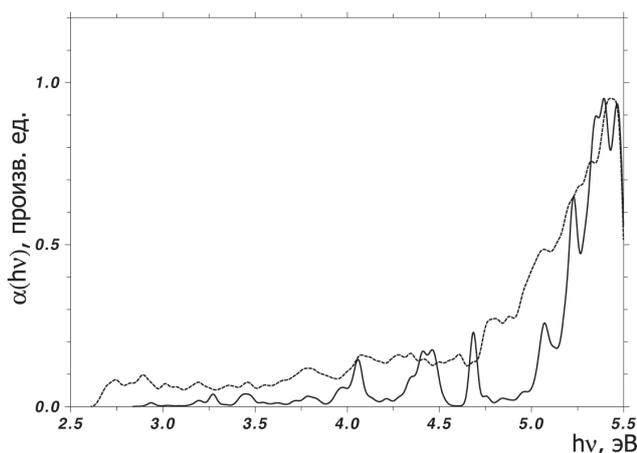


Рис. 5. Спектр поглощения (сплошная линия) и межзонная плотность состояний для НК $(Ag_{242}Cl_{242}I)^+$

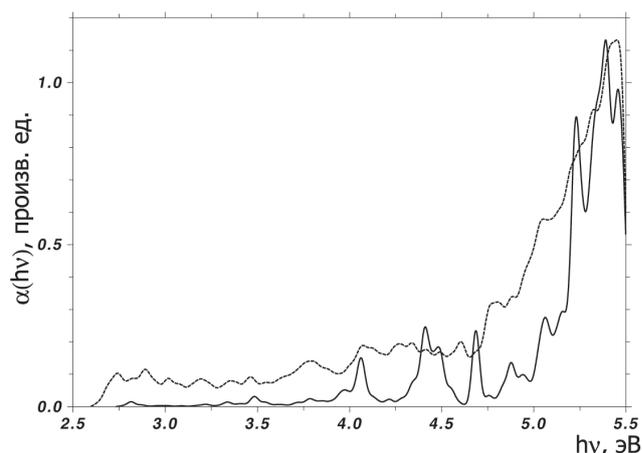


Рис. 6. Спектр поглощения (сплошная линия) и межзонная плотность состояний для НК $(Ag_{243}Cl_{241}I)^+$

Из рис. 3 видно (НК $Ag_{242}Cl_{242}$), что в области края поглощения поведение спектра поглощения и межзонной плотности состояний принципиально различно. Левая граница межзонной плотности состояний соответствует щели НК (разности энергии самого нижнего незаполненного уровня и энергии самого верхнего заполненного уровня). Между тем, заметное поглощение начинается при энергиях фотонов, приближающихся к ширине прямой запрещенной зоны идеального кристалла $AgCl$. Теперь обратимся к рис. 4 (НК $Ag_{242}Cl_{241}I$). В спектре поглощения имеются пики при 4.23 и 4.64 эВ, обусловленные переходами с уровней локализованных состояний примеси йода. При адсорбции иона Ag^+ происходит перераспределение и существенный сдвиг одноэлектронных энергетических уровней НК [3]. Это приводит к значительному сдвигу края поглощения в длинноволновую область (см. рис. 5 и 6). Следует отметить, однако, что интенсивность поглощения в области от края поглощения НК до края поглощения идеального кристалла довольно мала. Наличие йодной примеси также ощутимо не проявляется в спектре поглощения.

Таким образом, в настоящей работе показано: 1) наличие ближнего порядка в НК хлорида серебра, состоящего из нескольких сотен ионов, отражается в спектре электрически дипольного поглощения — спектр поглощения НК вблизи его края по положению и форме подобен спектру поглощения идеального кристалла; 2) влияние адсорбции иона Ag^+ на состояния йодной примеси замещения, расположенной на расстоянии нескольких постоянных решетки от него, проявляется в уменьшении

локализации этих состояний и отсутствии характерной структуры в спектре поглощения, которую можно было бы связать с наличием этой примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения / М.: Наука, 1972. — 399 с.
2. Тимошенко Ю. К. Локальные электронные состояния иодного центра в $AgCl$ / Ю. К. Тимошенко, Э. П. Домашевская, А. Н. Латышев // Физика твердого тела — 1986. — Т. 28, № 7. — С. 2191—2193.
3. Timoshenko Yu. K. On the localization of electron states near silver ion adsorbed on atomic-rough surface of $AgCl$ nanocrystal / Yu. K. Timoshenko, V. A. Shunina // Surface Sci. — 2009. — Vol. 603, № 16. — P. 2564—2573.
4. Farberovich O. V. APW-LCAO energy bands and fundamental absorption in silver chloride crystal / O. V. Farberovich, Yu. K. Timoshenko, A. M. Bugakov, E. P. Domashevskaya // Solid State Commun. — 1981. — Vol. 40, № 5. — P. 559—562.
5. Копаев Ю. В. Размерный эффект в квантовых проводах кремния / Ю. В. Копаев, С. Н. Молотков, С. С. Назин // Письма в ЖЭТФ — 1992. — Т. 55, № 12. — С. 696—700.
6. Бассани Ф. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах / Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини. — М.: Наука, 1982. — 391 с.
7. Löwdin P.-O. On the nonorthogonality problem / P.-O. Löwdin // Advances in quantum chemistry — 1970. — Vol. 5 — P. 185—199.
8. Xiang H. J. Linear scaling calculation of maximally-localized Wannier functions with atomic basis set / H. J. Xiang, Z. Li, W. Z. Liang, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu // J. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 124, № 23. — P. 234108—234111.

9. *Nex C. M. M.* Estimation of integrals with respect to a density of states / *C. M. M. Nex* // *J. Phys. A: Math. Gen.* — 1978. — Vol. 11, № 4. — P. 653—663.

10. *Nex C. M. M.* The recursion method: processing the continued fraction / *C. M. M. Nex* // *Comp. Phys. Commun.* — 1984. — Vol. 34, № 1—2. — P. 101—122.

Тимошенко Юрий Константинович
— к.ф.-м.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии ВГУ

Тел.: (4732) 208-780

E-mail: yutim@phys.vsu.ru

11. *Немошкаленко В. В.* Методы вычислительной физики твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах / *В. В. Немошкаленко, Ю. Н. Кучеренко* — Киев: Наукова думка, 1986. — 296 с.

Timoshenko Yuriy K. — Ph. D. in Physics, Associated Professor of the Chair of Optics and Spectroscopy of the Voronezh State University

Tel.: (4732) 208-780

E-mail: yutim@phys.vsu.ru