

Б.П. Найдич

Розрахунок стабільності і перебудова поверхні кристалів в рамках DFT-обчислень

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bvolochanska@i.ua*

Поверхня плівок не є ідеальною, отже її властивості будуть суттєво відрізнятися від властивостей масивної частини плівки. Оскільки проглядається закономірність у формуванні нерівностей поверхні, то до вивчення таких структур можна використати можливості комп'ютерного моделювання. Для відтворення поверхні кристалів зі структурою NaCl можна застосувати ті ж підходи в моделюванні властивостей, що і для оксидів металів. Принципова відмінність від попередніх досліджень полягає в тому, що розглядають структуру в напрямку (111), оскільки такі припущення дозволяють використовувати меншу симуляційну комірку для комп'ютерних розрахунків, що значно прискорює їх. Здійснено апробацію методики перебудови поверхні тонких плівок плюмбум сульфід.

Ключові слова: плюмбум сульфід, DFT, методи комп'ютерної квантової хімії, перебудова поверхні тонких плівок.

Стаття поступила до редакції 02.08.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

Вступ

Вивчення поверхневих станів відноситься до важливих завдань сучасного матеріалознавства. Для цього є ціла низка причин. По перше, поверхні є певною межею, дослідження якої поєднує методи, притаманні фізиці конденсованого стану та глибокі знання хімічних процесів, які мають місце на інтерфейсах між твердим тілом і газовою фазою (повітря). Правильне врахування хімічних реакцій є необхідним для опису цілого спектру поверхневих явищ. Наприклад, дуже важливими сьогодні є дослідження, присвячені вивченням властивостей матеріалів для застосувань у відновлювальній енергетиці. Це, наприклад, тонкоплівкові елементи для фотоелектричних перетворювачів енергії, тонкоплівкові термоелементи, сенсори ІЧ-діапазону або матеріали для накопичення енергії, які функціонують завдяки властивостям розвинутої поверхні.

Експериментальні дослідження, виконані, наприклад, авторами [1-3] вказують на базові принципи, які є основою при вивченні поверхневих явищ. Зокрема, такі дослідження дозволили порівняти великі масиви експериментальних даних із розрахованими параметрами поверхні, отриманими із використанням теорії функціоналу густини (DFT)

[4-8].

Моделювання поверхні кристала вимагає врахування не тільки кристалічної структури матеріалу, але і деформацій, пов'язаних із скінченністю границі кристала. Для моделювання площин застосовують техніку скінченних плит (the finite-sized slab). Широко поширеним прийомом для замикання обірваних зв'язків є використання атомів водню на границях площин [9]. У [10],[11] описано метод заморожених ядер із використанням хвильових функцій валентних електронів.

У роботі розраховано поверхневі енергії сульфідів свинцю PbS для різних поверхонь (001), (010) та (100), а також особливу увагу приділено поверхні (111). При виконанні розрахунків у рамках теорії функціоналу густини (DFT) використано різні рівні складності, а саме: наближення локальної густини (LDA), узагальнене градієнтне наближення (GGA) та Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE), гібридні функціонали Heyd, Scuseria, Ernzerhof (HSE06).

I. Елементи теорії

У рамках теорії функціоналу густини можна не лише розраховувати властивості ідеальних кристалів, але й досліджувати приповерхневі шари твердого тіла. Так, авторами [10], [11] використано кілька

моделей. У октополярній моделі з площини “виривають” три атоми поверхні, та найближчий до них атом, що розташований під площиною поверхні. Таким чином отримують пірамідальні структури безпосередньо на поверхні. Шпінельна модель відрізняється від октополярної лише тим, що атоми “виривають” таким чином, щоб найвищий атом “піраміди” був розташований прямо над одним із атомів приповерхневого шару. “Альфа”-модель має місце, якщо вилучити найвищий атом октополярної моделі. Така модель найкраще описує нестехіометричний склад кристалу.

Оскільки, всі оболонки атомів кристалічної ґратки заряджені, то при розрахунку константи Маделунга виникає потреба проводити сумування над нейтральними оболонками, тобто оболонками решітки Браве з наступним приєднанням нейтральної молекули. Це призводить до утворення двох однакових, протилежно заряджених кристалічних ґраток, зміщених один відносно одного на основний вектор b .

“Молекулярна” кулонівська енергія певного йона i згідно [12] визначається у вигляді:

$$E_{\text{мол}}^{\text{новна}} = -q^2/b + q^2 \sum_{j \neq i} \sum_{j'} (1/r_{ij} - 1/r_{ij'}) = E_{\text{мм}} + \sum_{r_s} E_{\text{мм}}(r_s) \quad (1)$$

де перший доданок відповідає за молекулярну взаємодію всередині, а другий – зовні йона i з молекулами у ґратці радіусами $r_{ij} \equiv r_s$.

Метод прямого підсумовування включає октополярні молекули і міжмолекулярний внесок:

$$E_{\text{мм}} = (q^2/a)[-6 + 3\sqrt{2} - 2\sqrt{3}] \approx -2,91206(q^2/a)$$

Обчислена таким методом внутрішня енергія має те ж значення, що і отримана методом Ев'єна [13], [14] якщо знівелювати неоднозначностями, що спричинені призначенням дрібних зарядів йонам на різних ділянках кристалографічних одиничних комірок [12]. Тому, хоча виявляється, що пряма диполярна сума відтворює метод Ев'єна (якщо обрано октополярну молекулу) при обчисленнях [12], він уникає деяких двозначностей останньої, властивість якої особливо важлива при описі дефектів.

PbS відноситься до сполук із кристалічною ґраткою типу NaCl. Безпосередня оцінка енергії Маделунга для такого типу кристалів, які містять октополярні молекули, не є складною та була описана Лакманом [15]. Його «октополярне наближення» базується на припущенні, що взаємодія між сформованими октополярними молекулами зменшується пропорційно r^{-7} . Проте, такою взаємодією між сформованими октополярними, розгляд цієї моделі не обмежується. З іншої сторони, це наближення слідує із більш фундаментальної поведінки конвергенції, уникаючи поверхнево-дипольних проблем взагалі [16].

Зниження енергії шляхом октополярної реконструкції, що супроводжується зменшенням поверхневих напруг, може бути достатньо суттєвим для певних поверхонь [12]. Очевидною перевагою цієї моделі можна назвати те, що така структура знаходиться в термодинамічно рівноважному стані.

Для стабілізації немає необхідності вводити домішки.

Що стосується фізичної причини цих реконструкцій, то у роботі [12] зазначено, що, на відміну від припущення Лакмана, конвергенція суми над октополями не руйнується, коли октополи розбиті на нейтральні фрагменти. Замість цього, розрив, як правило, призводить до створення поверхневих зарядів або диполів та пов'язаного з цим збільшення енергії. На основі цього аналізу можна очікувати, що поверхні всіх іонних кристалів з молекулою диполярної основи будуть реконструйовані таким чином, щоб усунути або, принаймні, мінімізувати поверхнево-дипольну проблему.

Повне узгодження таких підходів з методом Едварда для випадку вільних поверхонь [17] відкриває перспективу визначення кулонівської енергії не тільки для ідеальних кристалів при нульовій температурі, але і для скінченних температур.

Суттєва перевага такого підходу полягає у тому, що можна досліджувати істотно більші системи та отримувати дані про структуру й властивості дефектів іонних матеріалів.

Співпадання результатів [12] зі значеннями, отриманими методом Евальда для випадку вільних поверхонь [17] пояснено тим, що пряма диполярна оцінка кулонівської енергії не обмежується недосконалими ідеальними кристалами при нульовій температурі, прогножуючи, що розширення до кінцевих температур і, скоріше за все, рідини, можна буде здійснити.

Обчислювальна ефективність у порівнянні з методом Евальда дозволить будувати поверхневі реконструкції на основі поведінки конвергенції та отримати нову інформацію про основну структуру та властивості дефектів іонних матеріалів.

II. Методика розрахунку та аналіз результатів

Попередньо для розрахунків термодинамічних властивостей масивних кристалів PbS проводили дослідження структури з використанням моделі квазімолекулярного кластера [18]. Такі підходи ускладнені потребою побудови чотирьох кластерів (на 8, 27, 56 та 64 атоми) (Рис. 1), що значно ускладнює розрахунок та збільшує його тривалість. Проте, отримані результати із допустимою точністю описують досліджувані величини і дозволяють говорити про їх достовірність.

Дослідження поверхневих ефектів потребує використання нових підходів до моделювання структур. Такі спроби вже були зроблені авторами [7], [8], [11], [19] і виправдали себе, оскільки отримані результати добре узгоджуються між собою і є відтворюваними та застосовними до всіх досліджуваних структур типу NaCl. Наведені дослідження проводили у площині (111) (Рис. 2) оскільки такий підхід дозволяє використовувати меншу симуляційну комірку.

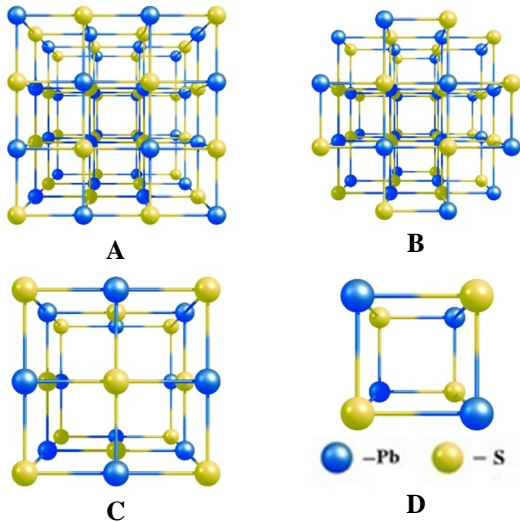


Рис. 1. Модель кластерів А ($Pb_{32}S_{32}$), В ($Pb_{28}S_{28}$), С ($Pb_{14}S_{13}$) і D (Pb_4S_4) для кубічної фази PbS.

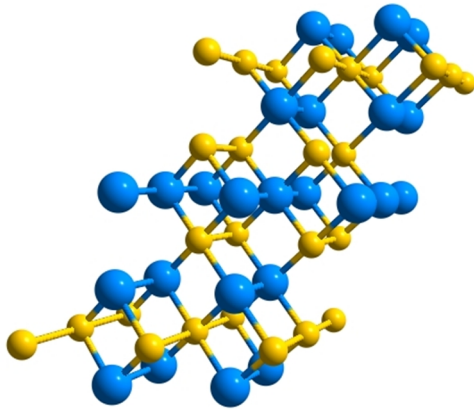


Рис. 2. Структура PbS, побудована в рамках октополярного наближення в напрямку (111) для розрахунку поверхневої енергії.

Поверхнева енергія g визначає стан рівноваги між поверхнею і зовнішнім оточенням і визначається залежністю [1]:

$$g(T, p) = \frac{G(T, p, \{n_x\}) - \sum_i n_x \mu_x(T, p_x)}{A}$$

у якій G – вільна енергія Гіббса твердої фази досліджуваної поверхні, A – площа поверхні двовимірної елементарної комірки, а n_x – число часток x в твердому тілі, μ_x та p_x – хімічні потенціали та тиск окремих частин суміші у газовій фазі, відповідно. Для простоти, авторами [10] прийнято наступні наближення: вібрації нульової точки, коливальні внески ентропії; вільна енергія Гіббса апроксимується загальною енергією, обчисленою в рамках теорії функціоналу густини. Таким чином, пошук найбільш стабільної поверхні вимагатиме необмеженої мінімізації поверхневої енергії, що майже неможливо виконати. Тому виконано розрахунок енергії поверхні, як функції хімічного

потенціалу одного з компонентів. У цьому випадку модель із нижчою вільною енергією поверхні, ніж значення хімічного потенціалу компонента можна вважати термодинамічно стабільною фазою.

Поверхнева енергія нестехіометричних кристалів залежить від хімічних потенціалів складових сполуки. Із уявлень про термодинамічну рівновагу [12]: $m_{Pb} + m_S = E_{PbS}^{(bulk)}$, де $E_{PbS}^{(bulk)}$ – це значення для однієї формульної одиниці яких в елементарній комірці є чотири. Обидва потенціали розділені енергією відповідних хімічних елементів у складі стабільного алотопу (об'ємцентрована структура для свинцю і тригональна α -модель для телуру). Отже хімічний потенціал телуру повинен підкорятись наступним умовам: $E_{PbS}^{(bulk)} - E_{Te}^{(bulk)} < m_{Pb} < E_{Pb}^{(bulk)}$.

Враховуючи попередні вирази, поверхнева енергія γ може бути визначена як функція від хімічного потенціалу наступним чином:

$$g = \frac{1}{2A} [E^{(slab)} - N_S E^{(bulk)} - (N_{Pb} - N_S) m_{Pb}]$$

Тут N_{Pb} і N_S – це кількість відповідних атомів у досліджуваній моделі, A – площа поверхні зверху та знизу моделі. Цим рівнянням можна описати фазову діаграму поверхні при нульовій температурі. При дослідженні [12] моделі в будь-якому напрямку (001), (010) або (100) кількість атомів N_{Pb} і N_S однакова, а отже третій доданок буде рівний нулю. На фазовій діаграмі такі поверхні зображені рівною горизонтальною лінією.

Зміна властивостей кристала в приповерхневій зоні зумовлена насамперед зміщенням крайових атомів. Величину цього зміщення можна оцінити співвідношенням, запропонованим Satta і de Gironcoli [3]:

$$\Delta z_i = \frac{z_i^S - z_i^{Pb}}{d_0}$$

z_i - положення атома, що розташований на i -тому шарі (відраховують шари відносно поверхні, тобто поверхневий шар буде першим і за ним всі інші в порядку зростання) вздовж [001], d_0 - відстань між атомами А та В у оптимізованій структурі.

Висновки

Поверхня плівок не є ідеальною, отже її властивості будуть суттєво відрізнятися від властивостей масивної частини плівки. Внесок поверхні для плівок є суттєвою поправкою до визначення їх фізико-хімічних властивостей, а для тонких плівок він є визначальним у порівнянні із внеском об'єму матеріалу плівки. Оскільки проглядається закономірність у формуванні нерівностей поверхні, то до вивчення таких структур потрібно використовувати можливості комп'ютерного моделювання. Методи LDA та GGA в межах затребуваної точності здатні описати властивості поверхневого шару плівок свинцю

телуриду. Перспективою таких досліджень є моделювання й перебудова поверхні плівок на основі бінарних напівпровідників.

Ключовою характеристикою октополярної моделі, що розглядає кристал в напрямку (111) є те, що поверхневий шар атомів складається тільки з атомів одного сорту, на відміну від структур, що розглядають напрямки вздовж осей. Незавершені поверхні таких кристалів складаються з однакової

кількості атомів плюмбуму та сульфуру. Вимога симетричності та електронейтральності змушує визначати місце розриву плити на рівні атомів одного сорту.

Найдуч Б.П. – співробітник фізико-хімічного інституту Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

- [1] C.T. Campbell, S.C. Parker, D.E. Starr, *Science* 298, 811 (2002).
- [2] G. Ertl, *Angew Chem Int Ed Engl* 47, 3524 (2008).
- [3] T. Bligaard, J.K. Nørskov In *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, eds A. Nilsson, L.G.M. Pettersson, J.K. Nørskov (Elsevier, Amsterdam), 1st Ed (2008).
- [4] J.X. Ma, Y. Jia, Y.L. Song, E.J. Liang, L.K. Wu, F. Wang, X.C. Wang, X. Hu, *Surface science* 551(1-2), 91 (2004).
- [5] P.W. Tasker, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 12(22), 4977(1979).
- [6] R.E. Taylor, F. Alkan, D. Koumoulis, M.P. Lake, D. King, C. Dybowski, L.S. Bouchard, *The Journal of Physical Chemistry C* 117(17), 8959 (2013).
- [7] V.L. Deringer, R. Dronskowski, *The Journal of Physical Chemistry C* 117(46), 24455 (2013).
- [8] V.L. Deringer, R. Dronskowski, *ChemPhysChem* 14(13), 3108 (2013).
- [9] И.В. Запороцкова, Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства: [монография] (Изд.-во ВолГУ, Волгоград, 2009).
- [10] C. Franchini, V. Bayer, R. Podloucky, G. Parteder, S. Surnev, and F.P. Netzer *Physical Review B* 73, 155402 (2006).
- [11] V.L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. C* 120 (16), 8813 (2016).
- [12] D. Wolf, *Physical Review Letters* 68 (22), 3315 (1992).
- [13] H.M. Evjen, *Phys. Rev.* 39, 675 (1932).
- [14] J.H.R. Clarke, W. Smith, and L.V. Woodcock, *J. Chem. Phys.* 84, 2290 (1984).
- [15] R. Lacman, *Colloq. Int. C. N. R. S.* 152, 195 (1965).
- [16] A.E. Mohammed, A.Y. Ghaly, O.M. Frege *Acta Physica Polonica A* 80(4), 591 (1991).
- [17] P. Ewald, *Ann. Phys. (Leipzig)* 64, 253 (1921).
- [18] L.I. Nykyruy, T.O. Parashchuk, B.P. Volochanska *Chalcogenide Letters* 13 (6), 239 (2016).
- [19] V.L. Deringer, R. Dronskowski, *The Journal of Physical Chemistry C* 117(46), 24455 (2013).

B.P. Naidych

Calculation of the Stability and Rebuilding of the Crystal Surface Within DFT-Calculations

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: bvolochanska@i.ua

The thin films' surface is not perfect, so its properties and properties of the massive part of the film will differ significantly. Since a regularity in the formation of surface irregularities is observed, then the possibilities of computer modeling can be used to study such structures. To reproduce the surface of crystals with a NaCl structure, one can apply the same approaches in modeling properties as for metal oxides. The fundamental difference from the previous studies is in considering the structure in the direction (111), since such assumptions allows to use a smaller simulation cell for computer calculations, which greatly speed them up. Approbation of the technique of repositioning the surface of lead sulfide thin films has been carried out.

Keywords: lead sulfide, DFT, methods of computer quantum chemistry, reorganization of the thin films' surface.