

## АНАЛИЗ БЕЙДЕРА КАК МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИМЕСНОГО АТОМА НИКЕЛЯ В КРЕМНИИ

Кулумбетов Адилбек Сайт-Муратович

Центр Развития Нанотехнологии

E-mail: [adilbek.kulumbetov@gmail.com](mailto:adilbek.kulumbetov@gmail.com)

<https://doi.org/10.5281/zenodo.21057081>

**Аннотация.** Методом топологического анализа Бейдера исследовано перераспределение электронной плотности в системе  $\text{Si}_{215}\text{Ni}_{\text{sub}}$ . Установлено, что четыре ближайших к атому никеля атома кремния теряют порядка 0,33 e каждый. Показано, что связь Ni-Si имеет смешанный ковалентно-ионный характер, обусловленный гибридизацией Ni-3d и Si-3p орбиталей.

**Abstract.** The redistribution of electron density in the  $\text{Si}_{215}\text{Ni}_{\text{sub}}$  system was studied using Bader topological analysis. It was found that each of the four silicon atoms nearest to the nickel atom loses approximately 0.33 e. The Ni-Si bond is shown to have a mixed covalent-ionic character arising from the hybridization of Ni-3d and Si-3p orbitals.

**Ключевые слова:** анализ Бейдера, электронная плотность, примесный атом никеля, кремний, гибридизация, теория функционала плотности, суперячейка, DFT.

**Keywords:** Bader analysis, electron density, nickel impurity atom, silicon, hybridization, density functional theory, supercell, DFT.

Количественный анализ распределения электронной плотности в кристаллических системах с примесными атомами является одной из ключевых задач первопринципного моделирования. Методологическую основу такого анализа заложил Бейдер, предложив топологическое разбиение электронной плотности на атомные бассейны, разделённые поверхностями нулевого потока  $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \hat{n} = 0$  [73]. Хенкельман, Арнальдссон и Йонссон разработали быстрый и устойчивый численный алгоритм реализации данного подхода на регулярной сетке точек, ставший стандартом для большинства современных DFT-пакетов [74], а Тан, Сэнвилл и Хенкельман предложили его модифицированную версию, устраняющую систематическую погрешность, обусловленную анизотропией расчётной сетки [75]. Бэклунд и Эстрейхер, выполнив спин-поляризованные DFT-расчёты замещающего и межузельного Ni в кремнии, показали, что  $\text{Ni}_{\text{sub}}$ , в отличие от  $\text{Ni}_i$ , электрически активен и вводит несколько глубоких уровней в запрещённой зоне [78], что непосредственно связано с перераспределением d-электронной плотности. Катаяма-Йошида и Сато установили, что магнитное упорядочение в системах с примесями переходных металлов определяется степенью локализации d-состояний и их гибридизацией с матрицей [67] вывод, принципиальный для интерпретации спиновой поляризации в системе Ni-Si. Коркусинский с соавторами показали, что взаимодействие между соседними примесными атомами приводит к расщеплению одноэлектронных уровней и формированию кластерных молекулярных орбиталей, что напрямую отражается в перераспределении бейдеровских зарядов [65].

Для понимания природы химического взаимодействия между примесным атомом никеля и кристаллической матрицей кремния одного лишь анализа плотности состояний недостаточно: PDOS описывает энергетическое распределение электронов, но не указывает, на каком атоме и в каком объёме пространства сосредоточена та или

иная часть заряда. Именно здесь незаменим топологический подход Бейдера, в котором эффективный заряд атома определяется как:

$$\Delta Q = Z - \int_{\Omega} \rho(r) d^3r \quad (1)$$

где  $Z$  - заряд ядра,  $\Omega$  - область интегрирования, ограниченная поверхностями нулевого потока электронной плотности (атомный бассейн Бейдера). Данная величина не зависит от произвольного выбора базисного набора и допускает однозначное сравнение между системами с разным составом.

Для проведения Bader-анализа была построена суперячейка  $\text{Si}_{215}\text{Ni}_{\text{sub}}$ , сформированная трёхкратным повторением элементарной ячейки кремния вдоль кристаллографических направлений [100], [010] и [001] с последующей заменой одного атома Si на атом Ni. После полной геометрической релаксации в рамках спин-поляризованного DFT-расчёта (GGA-PBE, PAW-псевдопотенциалы, Quantum ESPRESSO) была вычислена электронная плотность, на основе которой и выполнялся топологический анализ зарядов. Атомы Si, удалённые от дефекта, сохраняют заряд, близкий к номинальному значению  $q \approx 4$  e, что подтверждает корректность выбранных параметров расчётной ячейки. Четыре ближайших к атому никеля атома кремния демонстрируют заметное уменьшение электронной плотности до значений  $q \approx 3,67$  e, то есть каждый из них теряет порядка 0,33 e по сравнению с атомами в идеальной матрице. Суммарный перенос заряда от ближайшего окружения составляет таким образом около 1,3 e, что является значительной величиной и свидетельствует о выраженном электронном возмущении решётки в области дефекта.

Дополнительную картину даёт анализ разностной электронной плотности:

$$\Delta \rho = \rho(\text{Si}_{215}\text{Ni}) - \rho(\text{Si}_{216}) - \rho(\text{Ni}) \quad (2)$$

где каждое слагаемое вычислено для одной и той же геометрии, что позволяет выделить перераспределение, обусловленное исключительно взаимодействием примесного атома с матрицей. Пространственное распределение  $\Delta \rho$  показывает, что потеря электронной плотности атомами Si сопровождается её накоплением не только непосредственно на атоме никеля, но и в межатомной области между Ni и ближайшими Si. Области накопления образуют направленные «мостики» вдоль связей Ni-Si, тогда как сферически-симметричного накопления вокруг атома Ni, характерного для чисто ионного переноса, не наблюдается. Это означает, что химическая связь Ni-Si имеет смешанный ковалентно-ионный характер: ионная составляющая обусловлена чистым переносом заряда от Si к Ni, ковалентная - формированием общей электронной плотности в пространстве связи за счёт гибридизации Ni-3d и Si-3p орбиталей, выявленной при анализе PDOS. Именно это перекрытие орбиталей является физической причиной наблюдаемого сокращения длины связи Ni-Si с 2,35 до 2,24 Å после релаксации.

**Заключение.** Результаты Bader-анализа количественно подтверждают, что внедрение атома никеля в позицию замещения вызывает существенное перераспределение электронной плотности в ближайшем окружении, формируя химическую связь Ni-Si смешанного ковалентно-ионного характера. Совместно с данными PDOS это устанавливает электронную природу термодинамической

неустойчивости одиночного дефекта и формирует микроскопическое обоснование склонности атомов никеля к агрегации.

### **Adabiyotlar, References, Литературы:**

1. Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990. 7 с.
2. Henkelman G., Arnaldsson A., Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density // Comput. Mater. Sci. 2006. P. 354.
3. Tang W., Sanville E., Henkelman G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. P. 084204.
4. Backlund D. J., Estreicher S. K. Ni in Si: Computational study // Phys. Rev. B. 2010.
5. Katayama-Yoshida H., Sato K. Physics of magnetic semiconductors using ab-initio disorder simulation // Physica B. 2003.
6. Korkusinski M. et al. Electronic structure of small impurity clusters in silicon // Phys. Rev. B. 2002.