

УДК 544.225.2: 548.713.022.723

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ $A^{IV}X^{VI}_2$ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА

Ю. М. Басалаев, С. А. Маринова

Соединения семейства $A^{IV}X^{VI}_2$ имеют множество различных кристаллических форм, отличающихся друг от друга по симметрии, что отражается на различии их физических и химических свойств. При нормальных условиях для соединений $A^{IV}X^{VI}_2$ структура халькопирита не является характерной. Среди них известны три соединения, кристаллизующиеся в решетку халькопирита: диоксид кремния (SiO_2) и дисульфиды кремния (SiS_2) и германия (GeS_2). Наиболее изученным соединением является диоксид кремния. Число кристаллических форм SiO_2 насчитывает около двухсот, например: α - и β -кварц, α - и β -кristобалит, стишовит, коэзит и другие. Большинство форм (структур) образовано из тетраэдров с атомом кремния в центре и атомами кислорода в углах. Эти структуры имеют очень небольшие различия в адиабатической потенциальной энергии и главным образом отличаются друг от друга способом соединения тетраэдров.

Полиморфная модификация диоксида кремния (SiO_2), имеющая в диапазоне температур 1470 – 1720°C структуру, известную как β -кristобалит, с пространственной группой $F-4d2$ (D_{2d}^{12}), является, по данным работы [1], энергетически более выгодной из трех рассмотренных вариантов симметрии кристалла ($P2_13$, $Fd3m$, $F-4d2$).

Реальная структура β -кristобалита имеет две формульные единицы SiO_2 в элементарной ячейке, в

которой каждый тетраэдр SiO_4 развернут на $\pm 20^\circ$ вокруг оси четвертого порядка по отношению к идеальной структуре, что дает изменение от кубической симметрии к тетрагональной с пространственной группой D_{2d}^{12} . Сравнение структуры β -кristобалита со структурой халькопирита показывает, что они практически идентичны, с той лишь разницей, что в элементарной ячейке β -кristобалита подрешетка одного из катионов пуста (вакантна). По этой причине структуру β -кristобалита можно рассматривать как структуру дефектного халькопирита, в элементарной ячейке которого упорядоченно размещены 6 атомов.

В структуре халькопирита анион окружен четырьмя катионами двух сортов. Возможны структуры дефектного халькопирита (три катиона в ближайшем окружении аниона) и дважды дефектного халькопирита (два ближайших соседа у аниона) [2].

Рассматриваемые соединения SiO_2 , SiS_2 и GeS_2 имеют структуру дважды дефектного халькопирита, поскольку атом шестой группы (кислорода или серы) окружают два атома четвертой группы (кремния или германия). На рис. 1 представлены кристаллические ячейки соединений SiO_2 , SiS_2 , GeS_2 , с учетом их относительных размеров.

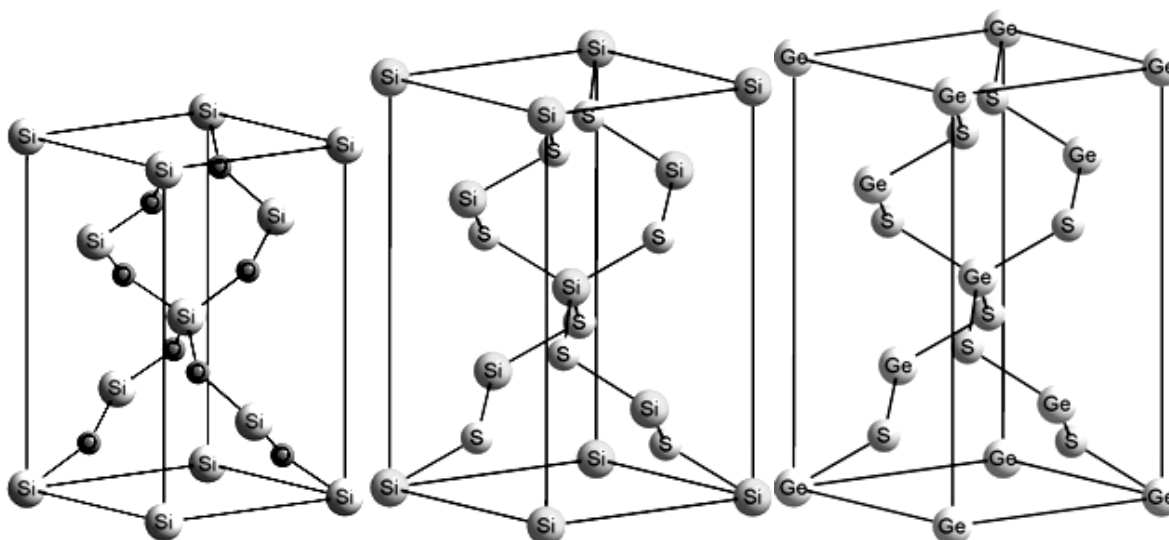


Рис. 1. Кристаллические ячейки соединений SiO_2 , SiS_2 и GeS_2 со структурой халькопирита

В настоящей работе нами выполнен расчет электронной структуры из первых принципов кристаллов SiO_2 , SiS_2 и GeS_2 в рамках теории функционала плотности (DFT-LDA) с использованием пакета программ PWscf [3] и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля [4], генерируемых этой программой.

Электронные волновые функции раскладывались по плоским волнам с максимальной энергией 40 Ry, что дает в разложении порядка 2500 плоских волн и уровень сходимости по полной энергии при самосогласованных вычислениях не хуже 10^{-7} Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна велось по методу специальных точек Монкхорста-Пака [5] на

сетке $4 \times 4 \times 4$, что дает 11 специальных точек в неприводимой части зоны Бриллюэна.

Зонная структура кристаллов $\beta\text{-SiO}_2$ вычислялась в точках высокой симметрии Γ , T , N , P и вдоль соединяющих их линий. Результаты расчетов зонного спектра и плотности состояний $N(E)$ представлены на рис. 2. Валентная полоса $\beta\text{-SiO}_2$ содержит три раз-

решенные зоны, как в большинстве кристаллов семейства халькопирита. За начало отсчета шкалы энергий выбрано положение вершины валентной зоны, которая реализуется в точке Γ зоны Бриллюэна халькопирита с симметрией Γ_5 . Уровень с симметрией Γ_4 расположен ниже на величину 1.03 эВ.

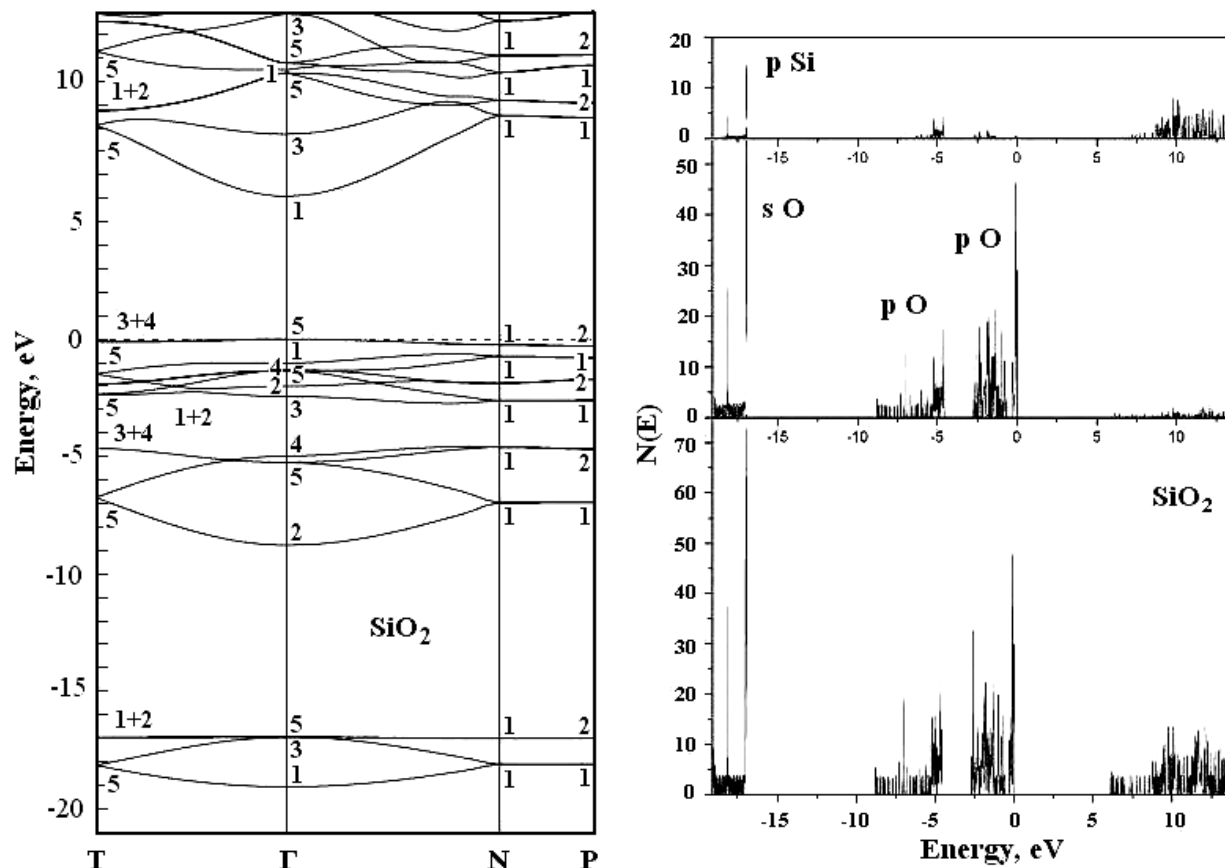


Рис. 2. Зонная структура и плотность состояний $\beta\text{-SiO}_2$

Данный факт является весьма любопытным, поскольку взаимное расположение этих уровней в кристаллах с решеткой халькопирита обычно определяет величину и знак кристаллического расщепления, которое, как принято считать, возникает из-за наличия в составе соединения атомов разного сорта, играющих роль катионов. Этим же объяснялось наличие тетрагонального сжатия в структуре халькопирита.

Попытки объяснить существование тетрагонального сжатия в структуре халькопирита при кристаллохимическом анализе тройных соединений ABX_2 привели к установлению ряда корреляций между тетрагональным сжатием и характеристиками атомов, входящих в состав соединения. При этом мнение авторов разделилось: одни искали причину в различной поляризации связей $A-X$ и $B-X$ [6, 7], другие связывали тетрагональное сжатие с ионной составляющей связи [8], третьи – с отношением сумм

тетраэдрических радиусов [9], четвертые рассматривали отношение сумм тетраэдрических радиусов совместно с поляризацией связей $A-X$ и $B-X$ [10].

Однако, в случае $\beta\text{-SiO}_2$, связи между атомами кремния и кислорода равноценны, их длины одинаковы $\text{Si} - \text{O} = 1.621 \text{ \AA}$, катионы одного сорта, а тетрагональное сжатие составляет более 20 % и «кристаллическое расщепление» велико:

$$\Delta_{KP} = E(\Gamma_4) - E(\Gamma_5) = -1.03 \text{ эВ}.$$

Чтобы разобраться в данном вопросе, мы провели первопринципные расчеты для соединений SiS_2 и GeS_2 аналогов $\beta\text{-SiO}_2$. Параметры, характеризующие структуру кристаллической решетки этих кристаллов, а также вычисленные значения ширины запрещенной зоны E_g и кристаллического расщепления Δ_{KP} , приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные параметры кристаллической и зонной структуры соединений AX_2

AX_2	$\gamma=c/a$	φ (°)	θ (°)	u	$A-X$ (Å)	E_g (эВ)	$\Delta_{кр}$ (эВ)	r_A (Å)	r_X (Å)
SiO ₂	1.577	26	137.7	0.1234	1.62	6.09	-1.03	1.25	0.80
SiS ₂	1.608	42	113.7	0.2272	2.13	3.44	0.33	1.25	1.09
GeS ₂	1.668	44	110.9	0.2388	2.21	3.12	0.27	1.29	1.09

Здесь a – постоянная кристаллической решетки, $\gamma = c/a$ – величина тетрагонального сжатия, u – смещение анионов из узлов ГЦК подрешетки (в единицах a), φ – угол разворота тетраэдров, и θ – валентный угол ($X-A-X$), r_A – радиус катиона, r_X – радиус аниона.

Смещение анионов из узлов ГЦК подрешетки в соединениях со структурой халькопирита имеет прямую зависимость от угла поворота тетраэдров вокруг тетрагональной оси четвертого порядка и соответственно обратную зависимость от валентного угла θ . Поэтому смещение анионов может быть вызвано либо разворотом тетраэдров, либо изменением валентных углов связей $B-X-B$.

Тетрагональное сжатие увеличивается при уменьшении расстояния между взаимодействующими атомами катиона и аниона, что может быть обусловлено размерами атомов или «химическим сжатием», возникающим при стремлении атомов сохранить химическую связь под влиянием внешних причин, среди которых, в первую очередь, существенную роль играет ближний порядок.

Ближний порядок в бинарных кристаллах AX_2 по отношению к тройным соединениям ABX_2 со структурой халькопирита существенно изменяется в окрестности анионов, где вместо четырех катионов (по два разного сорта) в них размещены два одинаковых катиона и две вакансии. Тетраэдры SiO₄, связанные между собой мостиковыми атомами кислорода, имеют прочную структуру благодаря наличию преимущественно ковалентной связи между атомами Si-O и образуют в пространстве устойчивый кристаллический каркас, аналогично тому, как это реализуется в тетраэдрах BX_4 или AX_4 в халькопиритах типа ABX_2 .

Анализ полной и локальной парциальной плотности электронных состояний $N(E)$ (рис.2) позволил определить генезис подзон и в целом зонной структуры кристаллов β -SiO₂ из локальных состояний атомов кремния и кислорода. Наличие трех разрешенных валентных зон устанавливает формальное подобие между энергетическими структурами β -кристобалита и халькопирита. Две верхние зоны валентной полосы образуются преимущественно из p -состояний анионов (атомов O). Нижняя зона имеет подавляющий вклад s -состояний атомов O, с малой добавкой p -состояний катионов (атомов Si). Вторая зона состоит из четырех подзон, а не двух, как в халькопиритах, и содержит подавляющий вклад p -состояний атомов O, что не характерно для соединений семейства халькопирита типа ABX_2 , в которых эта зона формируется в основном из s -

состояний катиона B , но вполне характерно для бинарных соединений со структурой сфалерита.

Полная ширина валентной зоны β -SiO₂ составляет 19.1 эВ и превышает типичные для семейства халькопирита значения почти в 1.5 раза, что обусловлено наличием в составе этого соединения атомов кислорода.

Дисульфиды кремния (SiS₂) и германия (GeS₂) в модификации подобной халькопириту с пространственной группой D_{2d}^{12} были синтезированы в работе [11]. Электронное строение обоих соединений в модификации халькопирита является неизученным. По аналогии с β -SiO₂ для SiS₂ и GeS₂ были проведены вычисления в рамках DFT-LDA. Вычисленная зонная структура дана на рис. 3.

Как видно из рис. 2 – 3, между энергетическими спектрами валентной зоны кристаллов β -SiO₂, SiS₂ и GeS₂ имеется общее сходство: в β -SiO₂ четко видны, а в SiS₂ и GeS₂ прослеживаются три валентных зоны с близкой топологией, которая нарушается в области верхней валентной зоны. Полная ширина валентной зоны сульфидов меньше, чем у β -SiO₂, и составляет 14.23 и 14.51 эВ для SiS₂ и GeS₂ соответственно.

Если говорить только о сульфидах, то для них сходство валентных зон граничит с почти полной идентичностью, основное отличие наблюдается в строении зоны проводимости, что служит проявлением химической природы атомов Si и Ge, которое имеет место в кристаллах кремния и германия. Расположение абсолютных максимумов валентной зоны в точке Γ , а абсолютных минимумов в зоне проводимости в точках Γ (Γ_3) для SiS₂ и $T(T_5)$ для GeS₂ позволяет заключить, что SiS₂ является псевдопрямоугольным, а GeS₂ – непрямоугольным кристаллом.

Атомы Si и Ge в рассматриваемых кристаллах, не имея возможности заполнить вакантные места во второй катионной подрешетке, вынуждены одновременно играть роль, отводимую в халькопиритах типа ABX_2 катионам A и B . Это проявляется в характере распределения парциальных вкладов атомов Si и Ge по валентной зоне: p -состояния Si и Ge гибридованы с s -состояниями анионов (O, S), тогда как вклады их s -состояний практически отсутствуют.

Группа изоструктурных кристаллов SiO₂, SiS₂, GeS₂ представляет собой изоэлектронный ряд дефектных халькопиритов, которые заслуживают детального исследования. Помимо того, что они интересны сами по себе, они являются связующим звеном между двумя известными и хорошо изученными группами кристаллов $A''B^{IV}X_2^V$ и $A'B^{III}X_2^{VI}$ семейства халькопирита.

Эта связь прослеживается, в частности, при рассмотрении энергетической зонной структуры для ряда кристаллов $\text{LiBO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{LiPN}_2(\text{NaPN}_2)$ с решеткой халькопирита, которые обладают сильным тетрагональным сжатием. Являясь изоструктурными и изоэлектронными аналогами, эти соединения имеют разный химический состав, что позволяет

рассмотреть данный ряд с точки зрения выявления особенностей электронного строения, обусловленных наличием сильного, по сравнению с типичными кристаллами ABX_2 семейства халькопирита, тетрагонального сжатия естественного (физико-химического) происхождения.

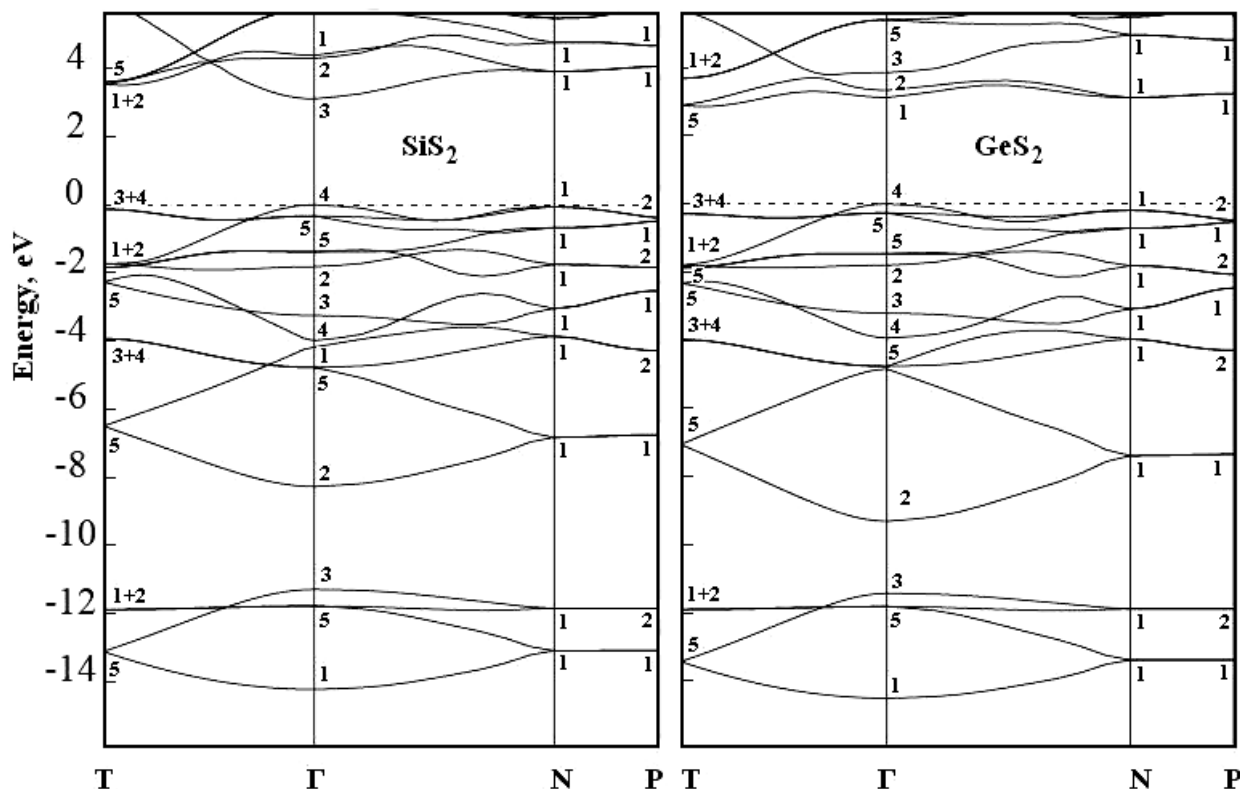


Рис. 3. Зонная структура SiS_2 и GeS_2

Литература

1. Liu, F., First-principles studies on structural properties of β -cristobalite / F. Liu, S. H. Garofalini, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 70. – № 18. – P. 2750 – 2753.
2. Лаврентьев, А. А. Электронно-энергетическое строение ряда халькопиритоподобных соединений $\text{AgGaS}_2\text{--CdGa}_2\text{S}_4\text{--InPS}_4$ / А. А. Лаврентьев, Б. В. Габрелян, В. А. Дубейко, И. Я. Никифоров // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 43. – № 1. – С. 74 – 84.
3. Baroni, S., DalCorso A., deGironcoli S., Gianozzi P. // <http://www.pwscf.org>
4. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalised eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – № 11. – P. 7892 – 7895.
5. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. – № 12. – P. 5188 – 5192.
6. Folberth, O.G. New ternary semiconducting phosphides MgGeP_2 , CuSi_2P_3 and CuGe_2P_3 / O. G. Folberth, H. Pfister // Acta Cryst. – 1961. – V. 14. – № 4. – P. 325 – 326.
7. Folberth, O. G. Die Kristallstruktur von ZnSnAs_2 / O. G. Folberth, H. Pfister // Acta Cryst. – 1960. – V. 13. – № 3. – P. 199 – 201.
8. Палатник, Л. С. О механизме упорядочения в трехкомпонентных полупроводниковых соединениях / Л. С. Палатник, В. М. Кошкин, Л. П. Гальчицкий // ФТТ. – 1962. – Т. 4. – № 9. – С. 2365 – 2371.
9. Вайполин, А. А. Некоторые аспекты химии алмазоподобных соединений типа $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ / А. А. Вайполин, Э. О. Османов, Д. Н. Третьяков // Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3. – № 2. – С. 260 – 266.
10. Влияние типа химической связи на структуру тройных соединений $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ // Химическая связь в кристаллах. – Минск: Наука и техника, 1969. – С. 439 – 446.
11. Prewitt, C. T. Germanium and Silicon Disulfides: Structure and Synthesis / C. T. Prewitt, H. S. Young // Science. – 1965. – V. 149. – № 1. – P. 535 – 537.