

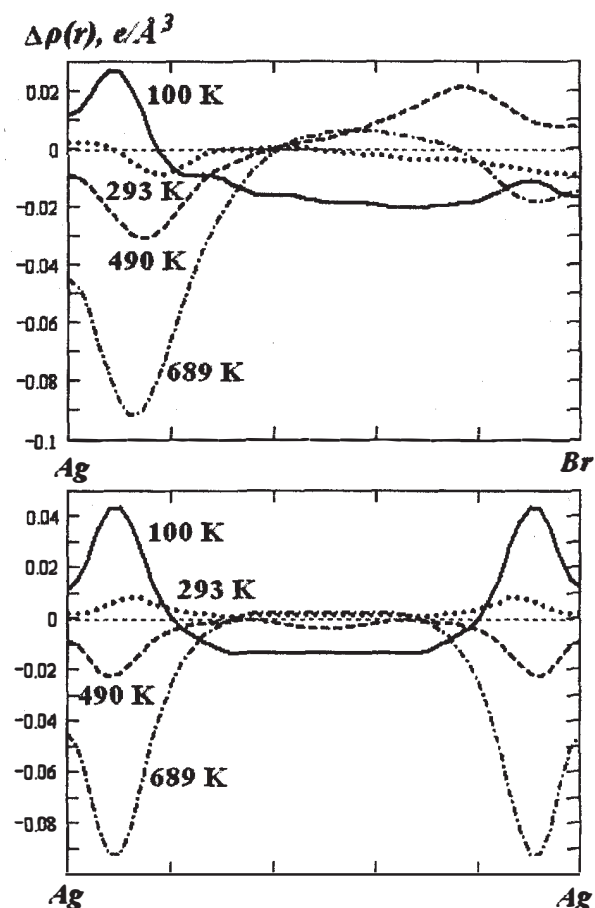


Рис. 5. Распределения разностной плотности заряда валентных электронов соединения AgBr в интервале температур от 100 К до 689 К вдоль связей Ag - Br и Ag - Ag

Литература

1. Акустические кристаллы. Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова, Ф. Н. Стрижевская, В. В. Чкалова, М. П. Шаскольская; под. ред. М. П. Шаскольской. – М.: Наука, 1982. – 632 с.
2. Gupta, R. K. Mean-square amplitudes of vibration for ionic crystals / R. K. Gupta // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 12. – N 10. – PP. 4452-4459.
3. Takahashi, H. Electron density distribution in AgBr / H. Takahashi, S. Tamaki, S. Sato // J. Phys. Soc. Jap. – 1987. – V. 56. – N 7. – PP. 3593-3597.
4. Nield, V. M. Structural charges in silver bromide at the melting point / V. M. Nield, D. A. Keen, W. Hayes, R. L. McGreevy // J. Phys. Condens. Matter. – 1992. – V. 4. – № 32. – PP. 6703-6714.
5. Журавлев, Ю. Н. Особенности формирования электронной плотности в кристаллах с решеткой NaCl / Ю. Н. Журавлев, Ю. М. Басалаев, А. С. Поплавной // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42. – № 2. – С. 210-216.
6. Басалаев, Ю. М. Температурная зависимость энергетических уровней в полупроводниковых соединениях $A^2B^4C_2^5$ / Ю. М. Басалаев, Ю. И. Польшгалов, А. С. Поплавной // ФТП. – 1991. – Т. 2. – № 5. – С. 952-954.

УДК 621.315.592

Ю. М. Басалаев, Е. Б. Китова, В. С. Пермина, А. С. Поплавной

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ $CdSnSb_2$

На основе методов эмпирического псевдопотенциала, функционала плотности и метода подрешеток впервые вычислены энергетическая зонная структура и карты распределения валентных электронов полупроводникового соединения $CdSnSb_2$, синтез которого затруднен технологическими проблемами, обусловленными его специфическими физико-химическими свойствами.

Среди алмазоподобных полупроводниковых соединений типа $A^2B^4C_2^5$ со структурой халькопирита, особое место занимает группа, содержащая в качестве катиона (атом А) цинк и кадмий. На сегодняшний день в этой группе не удалось синтезировать соединение $CdSnSb_2$. Причиной этого, по мнению Гудмена [1], является низкая температура разложения данного полупроводника. Действительно, из сопоставления соединений $A^2B^4C_2^5$ с их электронными аналогами A^3B^5 и A^4 следует [2], что они

имеют аномально низкие значения температур плавления. Для бинарных аналогов имеет место следующая зависимость: с ростом «неодинаковости» атомов происходит увеличение энергии связи, что приводит к увеличению температуры плавления соединений A^3B^5 по сравнению с соответствующими элементарными полупроводниками A^4 . Однако эта закономерность не выполняется при переходе от соединений A^3B^5 к соединениям $A^2B^4C_2^5$. Более того, температуры плавления (разложения) соединений $A^2B^4C_2^5$ оказываются ниже температур плавления даже их элементарных аналогов A^4 .

Существует методика качественной оценки температуры плавления соединений, которые в настоящее время еще не получены или не исследованы должным образом [2]. Согласно этой методике, используется метод сопоставления в рядах подобных соединений с дальнейшим расчетом на основании графического соответствия. С этой целью в [2]

были сопоставлены температуры плавления (разложения) тройных соединений $A^2B^4C_2^5$ цинка и кадмия. По оси абсцисс были нанесены температуры плавления соединений цинка, а по оси ординат – соединений кадмия. При этом была установлена линейная зависимость температур плавления (разложения) соединений цинка и кадмия ($T_{II} \approx \alpha \cdot T_I + \beta$). Посредством этого сопоставления, по температуре разложения соединения $ZnSnSb_2$, была вычислена температура плавления гипотетического соединения $CdSnSb_2$, которая составила всего 550K, что ниже 300°C. Возможно, в этом и состоит технологическая трудность синтеза данного соединения на основе имеющихся методов. Следует учесть, что сопоставление температур плавления одних соединений с температурами разложения других соединений не лишено погрешности. Такое сопоставление в количественном смысле возможно лишь при небольшой разнице температуры разложения и точки ликвидуса инконгруэнтно плавящихся соединений (например $ZnSnAs_2$). В случае рассмотрения пар соединений $ZnBC_2 - CdBC_2$, (где $B=Si, Ge, Sn$; $C=P, As, Sb$), точки, соответствующие этим парам, хорошо ложатся на прямую линию [2].

В 1992 году появилась работа [3], в которой посредством использования метода полного линейного потенциала в базисе расширенных плоских волн были определены структурные параметры соединения $CdSnSb_2$: постоянная кристаллической решетки $a=6.479 \text{ \AA}$, величина тетрагонального сжатия $\gamma=c/a=1.97$ и смещение анионов (атом С) $u=0.024$. Выполненный анализ в терминах атомных радиусов и сравнение с бинарным аналогом $InSb$ позволили авторам [3] оценить значения ширины запрещенной зоны $E_g=0.16 \text{ эВ}$ и кристаллического расщепления $\Delta_{кр}=0.10 \text{ эВ}$ в полупроводниках $CdSnSb_2$ со структурой халькопирита.

В настоящей работе выполнены расчеты энергетической зонной структуры кристаллов $CdSnSb_2$ в симметричных точках Γ, T, N, P , на линиях высокой симметрии и в некоторых специальных точках. Вычисления зонного спектра проводились по методу эмпирического псевдопотенциала с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия (COB). Кристаллический псевдопотенциал строился обычным образом [4] из атомных псевдопотенциалов. Форм-факторы атомных псевдопотенциалов Cd, Sn и Sb определялись в приближении сферы Ферми по интерполяционному соотношению, предложенному в [5]. Учет спин-орбитального взаимодействия проводился в рамках модели, предложенной Вейсцем [6]. Параметры спин-орбитального взаимодействия соединения определялись следующим образом: отношения параметров спин-орбитального расщепления $\lambda_A:\lambda_B:\lambda_C$ выбирались в соответствии с аналогичными соотношениями величин для свободных атомов, рассчитанных в [7].

Вычисленные без учета и с учетом COB энергетические спектры кристаллов $CdSnSb_2$ представлены на рис. 1. За начало шкалы энергий взято положение вершины валентной зоны. Как видно из

рисунка, валентная зона $CdSnSb_2$ имеет характерный для всех полупроводников $A^2B^4C_2^5$ вид – состоит из трех разрешенных подзон [2,3,8]. Полная ширина валентной зоны равна 10.3 эВ. Нижняя связка разрешенных валентных зон $CdSnSb_2$ (в интервале от -10.3 до -9 эВ) имеет ширину $E_3=1.33 \text{ эВ}$ и формируется в основном из s-состояний атомов аниона Sb. Следующая связка разрешенных зон (в области -6 эВ) шириной $E_2=1.35 \text{ эВ}$, наряду с вкладом s-состояний атомов Sb, содержит вклад s-состояний атомов Sn. Ширина верхней связки разрешенных валентных зон кристаллов $CdSnSb_2$ (в интервале от -4 эВ до вершины валентной зоны) равна $E_1=3.1 \text{ эВ}$ и формируется преимущественно из p-состояний атомов Sb. Разрешенные участки зон разделены двумя запрещенными полосами, ширина которых имеет минимальное значение в центре зоны Бриллюэна (точка Γ), равное $\Delta E_1=2.21 \text{ эВ}$ и $\Delta E_2=2.27 \text{ эВ}$ соответственно. Здесь, как и в случае разрешенных полос энергии, нумерация ведется от вершины валентной зоны.

Найденные для $CdSnSb_2$ значения ширины запрещенной зоны $E_g=0.42 \text{ эВ}$ и кристаллического расщепления $\Delta_{кр}=0.11 \text{ эВ}$, удовлетворительно согласуются со значениями, оцененными и представленными в работе [3]. Вычисленное нами значение расщепления за счет спин-орбитального взаимодействия составило $\Delta_{со}=0.38 \text{ эВ}$. Как и в случае других соединений типа $A^2B^4C_2^5$ (см., например: [8-10]) учет спин-орбитального взаимодействия для $CdSnSb_2$ снимает вырождение в энергетическом спектре и вносит наиболее существенные изменения в расположение энергетических уровней вблизи вершины валентной зоны (точка Γ). Зона проводимости при этом остается практически неизменной. Минимум зоны проводимости реализуется в точке Γ и расположен ниже минимумов в точках T и N на 0.71 и 0.83 эВ соответственно.

С целью выяснения особенностей формирования химической связи, нами были выполнены первопринципные расчеты, основанные на теории функционала плотности. В сочетании с методом подрешеток, развитым в [11-13] для ионных и ионно-молекулярных кристаллов, такой расчет позволяет наглядно представить и рассмотреть участие атомов, образующих соединение в процессе формирования химических связей между ними. В методах современной квантовой химии характерным является локальный подход к описанию взаимодействия атомов при образовании химических соединений. Это выражается в стремлении представить силовое взаимодействие и химическую связь между ближайшими атомами посредством параметров парного взаимодействия, гибридизации орбиталей соседних атомов, заселенностей локализованных орбиталей и т.п. Вместе с тем хорошо известна роль дальнего порядка периодических структур в реализации многих их физических и физико-химических свойств. В кристаллах это выражается в выделенной роли подрешеток.

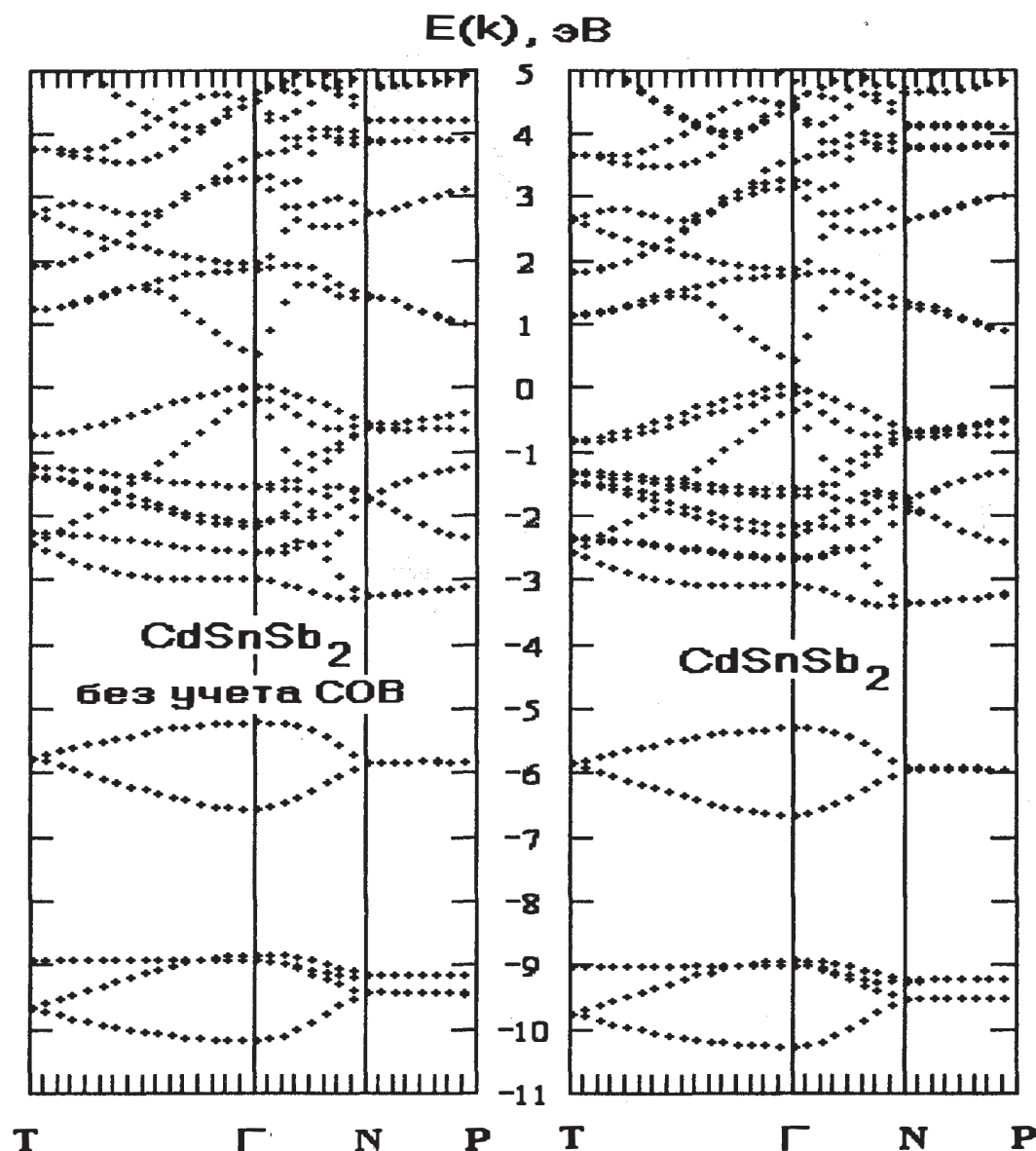


Рис. 1. Зонная структура CdSnSb_2 с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия (COB).
За начало отсчета шкалы энергий взято положение вершины валентной зоны

Метод подрешеток эффективно применяется к исследованию механизмов образования химической связи в кристаллах [11-13]. Он позволяет оценить количественный вклад атомов каждого сорта в карты распределения электронной плотности твердых тел с различным типом химической связи (ионные, ионно-молекулярные, ионно-ковалентные и ковалентные). Идея метода заключается в том, что кристалл представляется как совокупность отдельных подрешеток. Каждая подрешетка включает в себя атомы, связанные между собой элементами пространственной группы симметрии кристалла. Если подрешетки состоят из разных атомов, то их принято называть различными. Если же подрешетки содержат атомы одного сорта, то они называются неэквивалентными. Подрешетка строится из нейтральных атомов и поэтому является электрически нейтральной.

Процедура проведения самосогласованных вычислений электронной структуры единообразна как для всего кристалла, так и для каждой из составляющих его подрешеток. При этом структурные параметры, во всех случаях, задаются в соответствии с реальной геометрической структурой соединения. Результаты самосогласованных вычислений для всего кристалла содержат эффекты межатомной гибридизации всех структурных единиц, в то время как для подрешеток – только между атомами, включенными в них. Показателем гибридизации между подрешетками является разностная плотность $\Delta\rho(\vec{r})$, которая вычисляется по формуле:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho^{\text{крист}}(\vec{r}) - \sum_s \rho_s^{\text{нодп}}(\vec{r}).$$

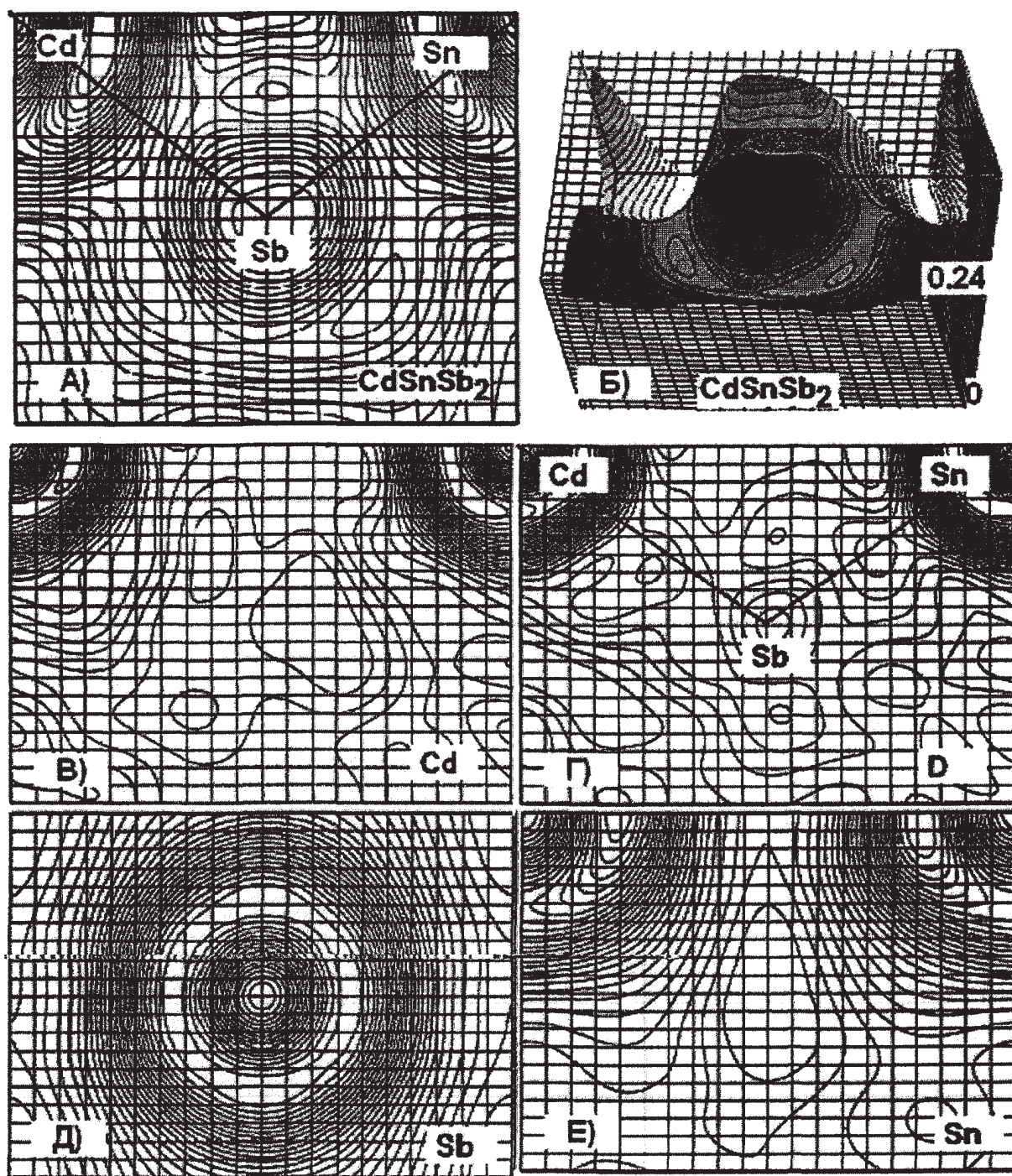


Рис. 2. Распределение заряда полной (А, Б), подрешеточной (Cd, Sn, Sb) и разностной (D) электронной плотности кристалла CdSnSb_2 в единицах ($\text{e}/\text{\AA}^3$)

Согласно условию нормировки электронных плотностей на соответствующее число электронов, интеграл от разностной плотности по элементарной ячейке равен нулю. Это означает, что карты распределения $\Delta\rho(\vec{r})$ будут содержать области как положительных, так и отрицательных значений. Такое представление дает наглядную информацию о перераспределении (перетоке) заряда между подрешетками. Из сказанного видно, что разностная плотность содержит информацию о механизме образо-

вания химической связи в кристаллах на языке участия каждой подрешетки в этом процессе.

Вычисление карт распределения валентной электронной плотности выполнено в рамках теории функционала плотности по методу псевдопотенциала в базе локализованных орбиталей. На рис. 2 (в единицах $\text{e}/\text{\AA}^3$) представлены впервые полученные полная (А, Б), разностная (D) и подрешеточные (Cd, Sn, Sb) плотности распределения заряда CdSnSb_2 для плоскости $(1\bar{1}0)$. Расчеты показали, что

подрешетки катионов (Cd, Sn) и аниона (Sb) по-разному участвуют в формировании химической связи и кристаллической структуры. Заряд аниона (Sb) сосредоточен в основном на нем самом. Электронная плотность в подрешетках катионов Cd и Sn имеет определенное сходство, так как оба атома распределяют свой заряд преимущественно в катионных узлах с почти одинаковой пропорцией, как в области своей собственной дислокации, так и в области, где структурно должны располагаться атомы другого катиона.

Как видно из рис. 2, карта полного распределения плотности заряда валентных электронов (рис. 2А) и ее объемное изображение (рис. 2Б) дают представление о соединении CdSnSb_2 как о кристалле с преимущественно ионной связью, поскольку весь заряд сосредоточен на атомах, образующих данное соединение. Вычисления показали, что информацию о наличии локализованного заряда на связях Cd-Sb и Sn-Sb можно получить лишь из карты распределения разностной плотности заряда валентных электронов (рис. 2Г), на которой видны области локализации зарядовой плотности вблизи центров связей катион-анион. Большой заряд сосредоточен на связи Sn-Sb. Таким образом, из анализа карт распределения разностной плотности заряда валентных электронов кристалла CdSnSb_2 можно сделать вывод о наличии ковалентной составляющей химической связи в нем, что согласуется с данными о формировании химической связи в соединениях типа $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ со структурой халькопирита.

С точки зрения прогнозирования физико-химических свойств гипотетического соединения CdSnSb_2 , являющегося типичным представителем семейства полупроводниковых кристаллов типа $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ со структурой халькопирита, то по своим характеристикам оно должно быть во многом сходным со своим изоструктурным и электронным аналогом – соединением ZnSnSb_2 . Как показали недавние теоретико-кибернетические исследования [14], посвященные поиску новых неорганических соединений, среди кристаллов с решеткой халькопирита состава ABC_2 наряду с другими может быть синтезировано соединение CdSnSb_2 , как один из перспективных полупроводников, обладающих электрооптическими свойствами, пригодными для практического применения. По значению ширины запрещенной зоны соединение CdSnSb_2 относится к узкозонным полупроводникам и должно иметь области прозрачности образцов в диапазонах, близких по своим значениям кристаллам ZnSnSb_2 .

Литература

- Goodman, C. H. L. The prediction of semiconducting properties of inorganic compounds // J. Phys. Chem. Sol. – 1958. – V. 6. – № 4. – P. 305-314.
- Полупроводники $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ / под. общ. ред. Н. А. Горюновой, Ю. А. Валога. – М.: Советское радио, 1974. – 374 с.
- Continenza, A. Structural and electronic properties of narrow-gap ABC_2 chalcopyrite semiconductors / A. Continenza, S. Massidda, A. J. Freeman, T. M. de Pascale, F. Meloni, M. Serra // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 46, № 16. – P. 10070-10077.
- Хейне, В. Теория псевдопотенциала / В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр – М.: Мир, 1973. – 557 с.
- Рангелов, Й. М. Интерполяционные формфакторы кристаллического потенциала // ФММ, 1982. – Т. 53, № 4. – С. 628-638.
- Weisz, G. Band structure and Fermi surface of white tin // Phys. Rev. – 1966. – V. 149. – № 2. – P. 504-518.
- Herman, F. Atomic structure calculation / F. Herman, S. Skilman – N.Y.: Prentice-Hall, Englewood Cliffs. – 1963. – 430 P.
- Полыгалов, Ю. И. Зонная структура, плотность состояний и оптические свойства ZnSnSb_2 / Ю. И. Полыгалов, Ю. М. Басалаев, М. Л. Золотарев, А. С. Поплавной // ФТП. – 1989. – Т. 23, № 2. – С. 279-282.
- Shirakata, S., Isomura S. Calculation of electronic energy band structure of II-IV-V₂ type chalcopyrite semiconductors by empirical pseudo-potential method / S. Shirakata, S. Isomura // Memoirs of the Faculty of Eng. Ehime Univ. – 1997. – 16. – P. 69-82
- Shirakata, S. Application of semi-empirical tight-binding method to band calculation of chalcopyrite semiconductors / S. Shirakata, S. Matsushima, S. Isomura, M. Kohyama // Memoirs of the Faculty of Eng. Ehime Univ., – 1997. – 16. – P. 83-100.
- Журавлев, Ю. Н. Особенности формирования электронной плотности в кристаллах с решеткой NaCl / Ю. Н. Журавлев, Ю. М. Басалаев, А. С. Поплавной // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 210-216.
- Журавлев, Ю. Н. Роль подрешеток в формировании химической связи преимущественно ионных кристаллов / Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 860-866.
- Журавлев, Ю. Н. Вычисление электронной плотности MgCO_3 по методу подрешеток / Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, № 11. – С. 1984-1987.
- Киселева, Н. Н. Прогнозирование неорганических соединений, перспективных для поиска новых электрооптических материалов / Н. Н. Киселева, Н. Д. Ващенко, В. П. Гладун, С. Р. ЛеКлер, А. Г. Джексон // Перспективные материалы. – 1998. – № 3. – С. 28-32.