

УДК 544.225.2

РОЛЬ ПОДРЕШЕТОК В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛЕ Zn_2SiO_4 С РЕШЕТКОЙ ДЕФЕКТНОГО ХАЛЬКОПИРИТА

© 2012 Ю.М. Басалаев*, С.А. Маринова

*Кемеровский государственный университет**Статья поступила 20 октября 2010 г.**С доработки — 28 февраля 2011 г.*

Из первых принципов с использованием метода функционала плотности исследовано влияние подрешеток на электронное строение кристаллов Zn_2SiO_4 . Из анализа зонных спектров и его подрешеток установлена различная роль катионов Zn и Si в формировании структуры валентных зон, что обусловлено кристаллической структурой и взаимодействием атомов в катионных тетраэдрах SiO_4 и ZnO_4 .

Ключевые слова: функционал плотности, метод подрешеток, халькопирит.

Монокристаллы Zn_2SiO_4 (виллемит) и наноккомпозиты с их включением являются основой для создания люминофоров, обеспечивающих зеленую компоненту электронно-лучевых трубок плоскоэкранных дисплеев, лазеров для видимой области и сенсоров [1—7]. Востребованность виллемита в современных технологиях и отсутствие теоретических работ, посвященных детальному изучению его электронного строения, определяют актуальность нашего исследования, посвященного изучению генезиса электронной структуры кристалла Zn_2SiO_4 из подрешеточных состояний.

Параметры кристаллической структуры, отвечающей структуре дефектного халькопирита (пространственная группа симметрии D_{2d}^{12}), получены в [1] и имеют следующие значения: постоянные кристаллической решетки $a = 7,007$, $c = 6,464$ Å; тетрагональное сжатие — $\gamma = c/a = 0,9225$; расстояния между катионами (Zn, Si) и анионами (O) соответственно $R_{Zn-O} = 1,976$ и $R_{Si-O} = 1,615$ Å. Поскольку значения параметров a и c близки по величине, то кристаллическая ячейка виллемита похожа на куб. Вследствие этого кристалл Zn_2SiO_4 является "сильно сжатым" ($\gamma \ll 2$) вдоль тетрагональной оси и лишь по симметрии подобен халькопириту. Наряду с подобием имеются и отличия, например, в координационных числах, которые в халькопирите у всех атомов одинаковы и равны 4. В кристалле Zn_2SiO_4 катионы Zn и Si также тетраэдрически окружены атомами O, тогда как в окружении анионов (O) имеются симметрично расположенные вакантные места из-за "недостатка" атомов Si.

МЕТОДЫ И ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТА

Расчет электронной структуры кристалла Zn_2SiO_4 выполнен на основе метода функционала плотности в его локальном приближении (DFT-LDA) с использованием *ab initio* PWscf моделирующего пакета программ [8] и ультрамягких псевдопотенциалов Вандербильда [9], генерированных программой PWscf. Энергия обрыва базиса плоских волн составляла 40 Ry, что обеспечивает сходимость по полной энергии лучше 5 мэВ/атом. Энергетическую структуру Zn_2SiO_4 вычисляли в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна кристалла и вдоль соединяющих их линий. Для вычисления электронной плотности состояний применяли схему метода специаль-

* E-mail: ymbas@kemsu.ru

ных точек Монкхорста—Пака с сеткой $24 \times 24 \times 24$. Параметры постоянной кристаллической решетки брали из работы [1]. На основе этих параметров проводили процедуру оптимизации геометрии кристаллов, которая показала, что новые параметры отличаются от исходных значений в пределах 2,4 %.

Для детального анализа энергетической структуры и химической связи в кристалле Zn_2SiO_4 использовали метод подрешеток, принципы реализации которого применительно к кристаллам с решеткой халькопирита изложены в работе [10]. Согласно методу подрешеток кристалл Zn_2SiO_4 может быть представлен как совокупность отдельных подрешеток (Zn, Si, O) или подрешеточных систем (ZnO_4 , SiO_4), определяющих ближний порядок в кристалле.

АНАЛИЗ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА И ПОДРЕШЕТОК

Вычисленная из первых принципов структура энергетических зон кристалла Zn_2SiO_4 с решеткой, подобной халькопириту, показана на рис. 1. Установлено, что валентная зона виллемита, как и большинство кристаллов семейства халькопирита, может быть разделена на три разрешенные подзоны: первая состоит из двух связок энергетических ветвей в интервале энергий от $-19,1$ до $-16,5$ эВ; вторая — малодисперсная связка из двух ветвей вблизи -7 эВ; третья — широкая полоса разрешенных значений энергии со сложной топологией, расположенная в интервале от -6 до 0 эВ.

Структура вершины валентной зоны кристалла Zn_2SiO_4 такова, что в направлении, совпадающем с главной оптической осью (Γ —Т) и перпендикулярном к ней (Γ —N—P), имеется большое число энергетически близких локальных экстремумов. Возможно, этим объясняется успешное практическое использование виллемита в качестве основы для люминофоров. Дно зоны проводимости реализуется в точке с симметрией Γ_1 . Оптическая ширина запрещенной зоны равна $3,06$ эВ.

На рис. 1 также представлен расчет зонных спектров отдельных подрешеток, образованных из атомов цинка, кремния и кислорода, а также подрешеточных систем из тетраэдров ZnO_4 и SiO_4 , которые при сравнении между собой и зонным спектром кристалла позволяют установить особенности изменения топологии отдельных связок зон, обусловленные взаимодействием между катионными и анионными подрешетками. Установлено, что нерасщепленная d -зона атомов Zn, расположенная в области -6 эВ в зонном спектре подрешетки цинка, при взаимодействии с подрешеткой кислорода в тетраэдре ZnO_4 заметно уширяется. Этот эффект усиливается в кристалле благодаря влиянию атомов кремния. Валентные s -зоны атомов цинка, хорошо заметные в подрешетке Zn и имеющие характерный для s -состояний вид, при "включении" взаимодействия с p -электронами атомов кислорода в тетраэдре ZnO_4 и кристалле становятся практически неразличимыми из-за подавляющего вклада p -состояний атомов кислорода.

В подрешетке атомов кислорода s - и p -состояния имеют малодисперсный характер и разделены широким интервалом запрещенной энергии. Сравнение зонных спектров тетраэдров ZnO_4 и SiO_4 с подрешетками атомов Zn, Si и O показывает, что эффекты взаимодействия подрешеток катионов разного сорта (Zn, Si) с подрешеткой аниона (O) — качественно различны. Взаимодействие подрешеток Zn и O имеет общую тенденцию к уширению s - и p -зон атомов

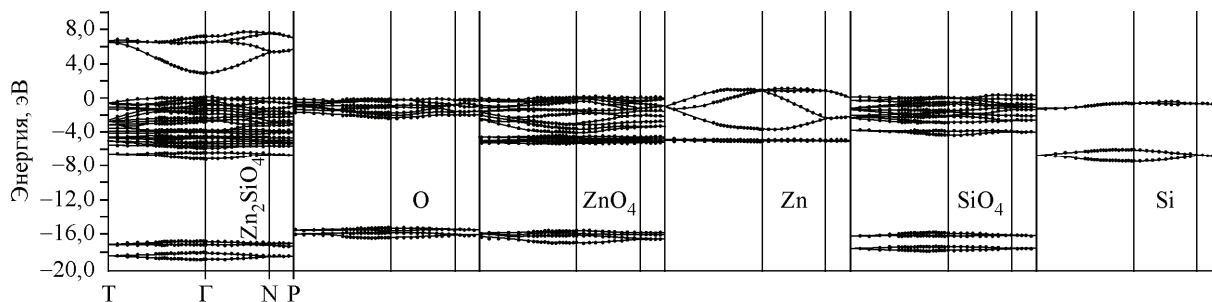


Рис. 1. Зонная структура кристалла, подрешеток Zn, O, Si и тетраэдров ZnO_4 и SiO_4

кислорода. Влияние подрешетки Si на s - и p -состояния O сопровождается разделением s -зон кислорода на две подзоны с интервалом энергий более 1 эВ. При этом s -состояния кремния в тетраэдре SiO_4 сохраняют свою обособленность, но становятся уже, а в кристалле этот эффект ослабляется, что можно объяснить наличием d -зон атомов цинка, которые расположены в зонном спектре между s -зонами Si и p -зонами O и выполняют роль своеобразной "экранировки".

Таким образом, сопоставление зонных спектров кристалла, его подрешеток и подрешеточных систем, ответственных за взаимодействие в кристалле, дает информацию об участии атомов разного сорта в образовании зонной структуры. Эта информация дополняет данные, которые можно получить с помощью вычисления полной и парциальных плотностей состояний $N(E)$.

Расчет и анализ полной и парциальных плотностей электронных состояний $N(E)$ кристалла Zn_2SiO_4 позволил определить генезис отдельных зон и его зонной структуры в целом. Как показал расчет $N(E)$, две нижние связки валентных зон образованы в основном из s -состояний кислорода, с малым вкладом s - и p -состояний кремния. Следующая узкая разрешенная полоса энергий (от $-7,5$ до -6 эВ) — из сравнения зонных спектров кристалла, подрешеток Si, O и тетраэдра SiO_4 (см. рис. 1) должна содержать преимущественный вклад s -состояний Si. Анализ же полной и парциальных плотностей свидетельствует о наличии существенных вкладов в эту связку d -состояний Zn и p -состояний O. Интенсивные и малодисперсные энергетические полосы в области от -6 до $-3,5$ эВ содержат преимущественный вклад d -состояний атомов Zn. Верхняя часть валентной зоны кристалла (от $-3,5$ до 0 эВ) включает в основном вклад p -состояний O, к которому примешиваются d -состояния атомов Zn.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Построенные карты распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в плоскости, содержащей атомы разного сорта, дают представление об образовании химической связи между катионами (Zn, Si) и анионами (O) в кристалле виллемита. На рис. 2 приведены карты $\rho(\mathbf{r})$ для кристалла Zn_2SiO_4 , подрешеток Zn, Si, O и катионных тетраэдров ZnO_4 и SiO_4 .

Распределение $\rho(\mathbf{r})$ в подрешетках катионов Zn и Si показывает, что электронная плотность сосредоточена на самих атомах и имеет сферический вид, т.е. ковалентная составляющая связи

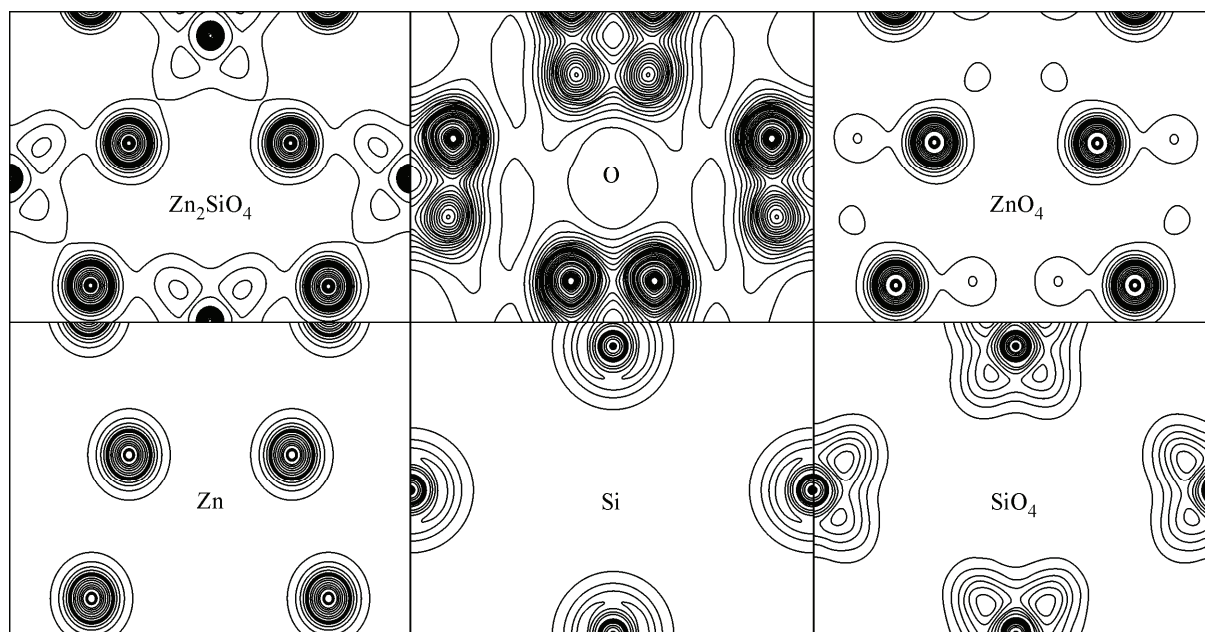


Рис. 2. Карты распределения электронной плотности кристалла, подрешеток Zn, O, Si и тетраэдров ZnO_4 и SiO_4

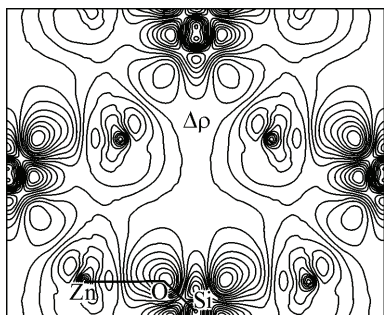


Рис. 3. Карта распределения разностной плотности кристалла виллемита

отсутствует. Вид распределения $\rho(\mathbf{r})$ в подрешетке анионов свидетельствует о наличии связей между близко расположенными атомами кислорода O—O по типу молекулярных комплексов, что характеризуется наличием общих контуров, охватывающих ближайших соседей. В картах $\rho(\mathbf{r})$ катионных тетраэдров ZnO_4 и SiO_4 прослеживается результат перераспределения электронной плотности при образовании, соответственно, связей между катионами одного сорта и анионами (Zn—O и Si—O) в отсутствие катиона другого сорта. Связь Si—O является более ковалентной, чем связь Zn—O. Карта распределения полной электронной плотности кристалла содержит суммарный вклад этих эффектов и включает также обменный механизм образования химической связи.

Более полную картину о ковалентном характере связи в кристалле Zn_2SiO_4 дает карта распределения разностной электронной плотности $\Delta\rho(\mathbf{r})$, показывающая избытки электронной плотности в пространстве между атомами, образующими виллемит (рис. 3).

Расчет $\Delta\rho(\mathbf{r})$ и анализ карты распределения разностной плотности показал наличие заряда на обеих связях Zn—O и Si—O. Установлено, что эти связи неравноценны: связь Zn—O является более слабой по взаимодействию и ионной по природе, а связь Si—O — более ковалентной и более прочной.

Анализ заселенностей в модели Левдина, "разделяющей" заряды Q_s , Q_p и Q_d (в ед. e) на атомах, показал, что в кристалле при образовании химических связей Zn—O и Si—O происходит перераспределение заряда от катионов Zn ($\Sigma Q = 10,5$; $Q_s = 0,5$, $Q_p = 0,0$, $Q_d = 10,0$) и Si ($\Sigma Q = 2,4$; $Q_s = 0,7$, $Q_p = 1,7$) к анионам O ($\Sigma Q = 7,0$; $Q_s = 1,7$, $Q_p = 5,3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные из первых принципов расчеты электронного строения кристалла Zn_2SiO_4 со структурой дефектного халькопирита позволили установить особенности зонной структуры и образования химических связей, обусловленные его кристаллической структурой и химическим составом. Благодаря использованию метода подрешеток установлен генезис энергетической зонной структуры кристалла Zn_2SiO_4 из его подрешеточных состояний и определена роль каждого атома в формировании зон, а также выявлены изменения в валентной зоне кристалла, возникающие вследствие взаимодействия между атомами в тетраэдрах ZnO_4 и SiO_4 .

Работа выполнена в рамках целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" 2009—2010 гг., регистрационный номер 2.1.1/1230.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marumo F., Syono Y. // Acta Crystallogr. B. – 1971. – 27, N 10. – P. 1868.
2. Марковский Л.Я., Миронов И.А., Казанкин О.Н. Неорганические люминофоры. – Л.: Химия, 1975.
3. Fleming J.G., Shawn-Yu Lin. // Opt. Lett. – 1999. – 24, N 1. – P. 49.
4. Romanov S.G., Maka T., Sotomayor Torres C.M. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – 79, N 6. – P. 731.
5. Масалов В.М., Самаров Э.Н., Волкодав Г.И. и др. // Физика техника полупроводников. – 2004. – 38, № 7. – С. 884.
6. Емельченко Г.А., Грузинцев А.Н., Ковальчук М.Н. и др. // Физика техника полупроводников. – 2005. – 39, № 11. – С. 1375.
7. Kolk E. van der. VUV phosphors for lamp and display application. – Amsterdam: Elsevier, 2001.
8. Baroni S., Gironcoli S. de, Dal Corso A., Giannozzi P. // Rev. Modern Phys. – 2001. – 73, N 2. – P. 515.
9. Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. – 1990. – 41, N 11. – P. 7892.
10. Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2009. – 50, № 6. – С. 1232.