

УДК 544.225.2:544.225.32:544.228

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУХЕЙСЛЕРОВСКОГО ТИПА
СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА: $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ ($X = \text{N, P, As, Sb}$)****Ю.М. Басалаев, М.В. Стародубцева***Кемеровский государственный университет, Россия*

E-mail: ymbas@mail.ru

Статья поступила 6 октября 2015 г.

Рассмотрена модель полухейслеровских соединений $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ с кристаллической структурой подобной структуре халькопирита. Из первых принципов изучено электронное строение и установлено, что кристаллы $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ являются прямозонными, кроме псевдопрямозонного $\text{Li}_2\text{MgZnP}_2$, с шириной запрещенной зоны 2,7, 2,2, 3,3 и 2,5 эВ для $X = \text{N, P, As}$ и Sb соответственно. Выявлена аналогия зонной структуры и химической связи модельных кристаллов с полухейслеровскими кристаллами LiMgX и LiZnX . Получены карты распределения полной и деформационной электронных плотностей. Установлено, что ионно-ковалентные связи Mg—X и Zn—X в кристаллах $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ являются более прочными, чем ионные связи Li—X , благодаря чему атомы Li могут перемещаться в пространстве между катионными тетраэдрами MgX_4 и ZnX_4 .

DOI: 10.15372/JSC20160802

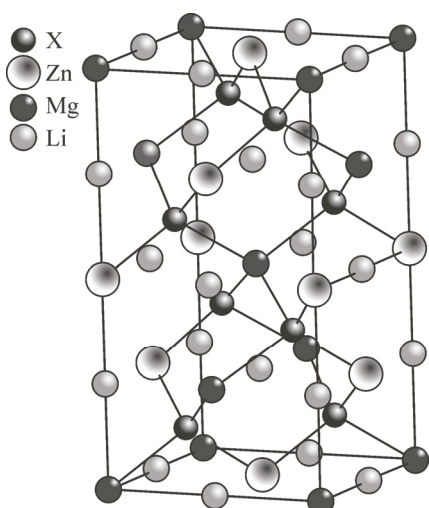
Ключевые слова: халькопирит, полухейслеровское соединение, зонная структура, электронная плотность, деформационная плотность, химическая связь.

ВВЕДЕНИЕ

Полухейслеровские соединения LiBX ($B = \text{Mg, Ca, Zn}$; $X = \text{N, P, As, Sb}$) получили широкое практическое применение благодаря ряду специфических свойств, необходимых для успешного функционирования различных электронных и оптических систем. В частности, они входят в состав солнечных элементов [1] и служат рабочими материалами в устройствах, предназначенных для обнаружения и поглощения излучения [2] в видимой части спектра. То же самое можно сказать о соединениях со структурой халькопирита, изучению которых нами уделялось большое внимание [3–5]. Востребованность кристаллов LiBX обусловлена их радиационной устойчивостью и ионной проводимостью в сочетании с полупроводниковыми свойствами и минимальными энергетическими потерями. Эти качества могут быть полезны для кристаллов со структурой халькопирита и антихалькопирита [3–5].

Электронное строение кристаллов LiBX ($B = \text{Mg, Ca, Zn}$; $X = \text{N, P, As}$) было изучено нами из первых принципов в работах [6–9]. В этих работах мы рассматривали кристаллы LiBX как гипотетические отрицательно заряженные бинарные кристаллы $(\text{BX})^-$ с решеткой сфалерита, образованные из тетраэдров BX_4 , в пространстве между которыми расположены ионы Li^+ . Такая структурная модель нашла адекватное отражение в распределении плотности заряда валентных электронов, а также в строении валентной зоны и зоны проводимости исследованных нами кристаллов LiBX [6–9].

Поскольку структуры сфалерита и халькопирита являются прямыми аналогами по отношению друг к другу и свойственны большому числу алмазоподобных соединений, классификаци-

Рис. 1. Структура $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ ($X = \text{N, P, As, Sb}$)

онная схема которых представлена в работах [3—5], логично предположить возможность создания соединений с решеткой халькопирита на основе полухейслеровских соединений. Моделированию подобного рода соединений и изучению их электронного строения посвящена настоящая работа, основанная на первопринципных расчетах с использованием программного пакета CRYSTAL14 [10]. В качестве модельных объектов выбраны изоэлектронные соединения $\text{LiMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{X}$ или $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ (где $X = \text{N, P, As, Sb}$), образующие изокатионный ряд.

МЕТОДЫ И ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТА

Моделирование, оптимизация геометрии и вычисления проводили в рамках теории функционала плотности DFT (density functional theory) с использованием метода функционала плотности B3LYP, включающего обменный функционал Беке (B3) [11] и корреляционный функционал Ли, Янга и Парра (LYP) [12]. Для интегрирования по зоне Бриллюэна в соответствии с методом специальных точек строили сетку Монкхорста—Пака $4 \times 4 \times 4$ [13], обеспечивающую высокую точность расчетов и сходимость по полной энергии не хуже 10^{-3} эВ/атом.

Кристаллическая ячейка соединений $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ ($X = \text{N, P, As, Sb}$) со структурой подобной халькопириту представлена на рис. 1. Основу гипотетических отрицательно заряженных кристаллов $(\text{MgZnX}_2)^{2-}$ составляет решетка халькопирита, катионные подрешетки которой заполнены атомами Mg и Zn, а анионная подрешетка состоит из атомов X (N, P, As, Sb). Все атомы имеют тетраэдрическое окружение. Пространство между катионными тетраэдрами MgX_4 и ZnX_4 частично заполняют положительно заряженные ионы Li^+ , обеспечивающие в целом нейтральный заряд всему кристаллу $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$. Примитивная ячейка кристалла $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ содержит две формульные единицы, в которой атомы занимают следующие позиции (ед. a, a, c):

Li: $(-0,5, 0, 0)$, $(0, 0, -0,25)$, $(0, 0, 0,25)$, $(0, -0,5, 0)$;

Mg: $(0, 0, 0)$, $(0, -0,5, 0,25)$; Zn: $(0,5, 0,5, 0)$, $(0,5, 0, 0,25)$;

X: $(u, 0,25, 0,125)$, $(-u, -0,25, 0,125)$, $(-0,25, u, -0,125)$, $(0,25, -u, -0,125)$.

Параметры кристаллической решетки a, c и смещение анионов u вычисляли с использованием формул из работы [14] и последующей оптимизацией геометрии кристаллов. Их значения, величина тетрагонального сжатия $\gamma = c/a$, плотность кристалла ρ и расстояния между атомами $R_{\text{Mg-X}}$, $R_{\text{Zn-X}}$ приведены в таблице.

Согласно полученным параметрам кристаллической структуры, все изокатионные кристаллы $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ являются сжатыми вдоль тетрагональной оси ($\gamma < 2$) и имеют положительное

Кристаллографические данные кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$

Параметр	$\text{Li}_2\text{MgZnN}_2$	$\text{Li}_2\text{MgZnP}_2$	$\text{Li}_2\text{MgZnAs}_2$	$\text{Li}_2\text{MgZnSb}_2$
$a, c, \text{Å}$	5,2241, 9,6430	6,3296, 11,6821	6,3982, 12,4604	5,8078, 11,8103
γ	1,846	1,868	1,874	1,882
u	0,278	0,274	0,273	0,272
$\rho, \text{г/см}^3$	3,28	2,56	3,43	3,82
$R_{\text{Mg-X}}, \text{Å}$	2,2952	2,7105	2,8324	3,0226
$R_{\text{Zn-X}}, \text{Å}$	2,1222	2,4732	2,5920	2,7820
$R_{\text{Li-Zn}}, \text{Å}$	2,4108	2,8513	2,9905	3,2105

смещение анионов ($u > 0,25$) из узлов гранцентрированной кубической подрешетки. Особенностью кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ является то, что пространство между катионными тетраэдрами MgX_4 и ZnX_4 частично заполняют положительно заряженные ионы Li^+ , обеспечивающие в целом нейтральный заряд всему кристаллу $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$. В целом, структуру и состав кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ можно рассматривать как суперпозицию (твердый раствор) кристаллов LiMgX и LiZnX со структурой сфалерита, в которых упорядоченное расположение чередующихся атомов Mg и Zn приводит к структуре, подобной структуре халькопирита с пространственной группой симметрии D_{2d}^{12} ($I\bar{4}2d$, № 122). Увеличение атомного номера анионов X (N, P, As, Sb) коррелирует с уменьшением тетрагонального сжатия γ и смещения анионов u (см. таблицу).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Зонные спектры кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ вычисляли в точках высокой симметрии: $T = (001)$, $\Gamma = (000)$, $N = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ в единицах $(2\pi/a, 2\pi/a, 2\pi/c)$ и вдоль соединяющих их линий по зоне Бриллюэна халькопирита. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Валентная зона всех кристаллов состоит из четырех разрешенных подзон, характерных для кристаллов со структурой халькопирита, ее пределы определяются s - и p -состояниями анионов [3—5]. Нижняя связка зон состоит из четырех энергетических уровней, содержащих преимущественный вклад s -состояний анионов X (N, P, As, Sb), p -состояния которых формируют верхнюю валентную зону из десяти уровней, к которым примешиваются s -состояния атомов Li, Mg и Zn в виде петлеобразной связки из двух уровней чуть ниже верхней валентной зоны. Можно считать их перекрывающимися зонами, поскольку запрещенный зазор энергии между ними меньше 0,5 эВ. В интервале между нижней связкой и верхними разрешенными валентны-

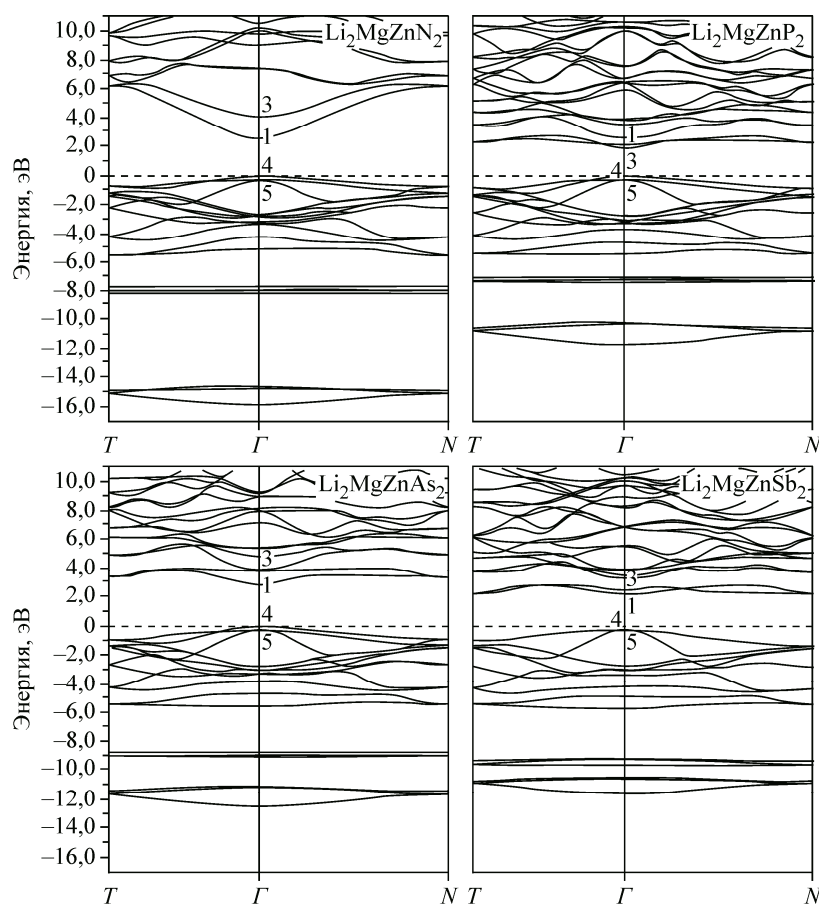


Рис. 2. Энергетическая зонная структура кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ ($X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Цифрами обозначены наиболее важные неприводимые представления в точке Γ

ми зонами расположена узкая d -зона атомов Zn, которая слабо гибридизована с p -состояниями анионов X . Вершина валентной зоны реализуется для всех кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ в точке Γ с симметрией Γ_{4V} . Ниже этого уровня на величину $\Delta_{\text{КР}} = 0,2$ эВ расположен двукратно вырожденный уровень Γ_{5V} , обусловленный кристаллическим расщеплением, причиной которого, в основном, является наличие в катионных подрешетках атомов разного сорта (Mg и Zn). В пользу этого свидетельствуют значения $\Delta_{\text{КР}} = 0,2$ эВ во всех рассмотренных кристаллах $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$.

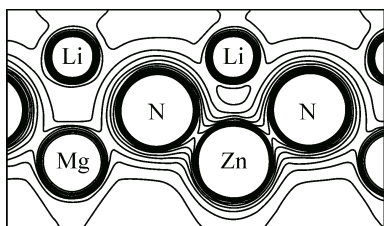
Дно зоны проводимости расположено в точке Γ с симметрией Γ_{1C} , что позволяет идентифицировать кристаллы $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ как прямозонные, исключение составляет псевдопрямозонный кристалл $\text{Li}_2\text{MgZnP}_2$, у которого минимум имеет симметрию Γ_{3C} , а уровень Γ_{1C} расположен чуть выше, в пределах 0,1 эВ. Абсолютный минимум зоны проводимости кристалла $\text{Li}_2\text{MgZnN}_2$ четко выражен и отделен от локальных минимумов в боковых точках T и N зоны Бриллюэна более чем на 2 эВ. Конкурирующие локальные минимумы зоны проводимости кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnP}_2$, $\text{Li}_2\text{MgZnAs}_2$ и $\text{Li}_2\text{MgZnSb}_2$ находятся в пределах 0,5 эВ от абсолютного минимума в точках T и N . В этих же кристаллах наблюдается отделение нижней петлеобразной связки из двух уровней (см. рис. 2), содержащей в основном вклады s -состояний катионов (Li, Mg, Zn) и соответствующих анионов. Аналогичное отделение нижней связки в зоне проводимости наблюдается в зонных спектрах для тройных Li- и Zn-содержащих кристаллов $A^1B^3X_2^6$ и $A^2B^4X_2^5$ со структурой халькопирита [4, 5].

Вычисленные нами значения ширины запрещенной зоны E_g , равные 2,7 эВ ($\text{Li}_2\text{MgZnN}_2$), 2,2 эВ ($\text{Li}_2\text{MgZnP}_2$), 3,3 эВ ($\text{Li}_2\text{MgZnAs}_2$) и 2,5 эВ ($\text{Li}_2\text{MgZnSb}_2$), позволяют определить область применения этих кристаллов в частотном диапазоне от зеленой до красной части спектра, что согласуется с данными работы [15], где в рамках теории функционала плотности с использованием программного кода VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) исследовались полухейслеровские кристаллы LiMgN, LiZnN и твердые растворы на их основе ($\text{LiMg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{N}$). Авторы [15] установили, что при $x = 0,5$ получается структура, подобная структуре халькопирита ($\text{LiMg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{N}$), для которой $E_g = 2,50$ эВ.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Расчет электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и деформационной плотности $\Delta\rho(\mathbf{r})$ кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ выполнен в рамках теории функционала плотности с использованием программного кода CRYSTAL14 для плоскости $(1\bar{1}0)$, где содержатся атомы разного сорта. На рис. 3 приведена карта распределения плотности заряда валентных электронов в кристалле $\text{Li}_2\text{MgZnN}_2$. Для кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ с $X = \text{P, As}$ и Sb карты $\rho(\mathbf{r})$ выглядят аналогично. Значения $\rho(\mathbf{r})$ представлены в атомных единицах (электрон/бор³). Изолинии распределения электронной плотности проведены с шагом 0,01 ат. ед.

Как видно из рис. 3, атомы Li расположены обособленно в своих позициях и образуют с ближайшими соседями связи преимущественно ионного типа, что подтверждается наличием характерных сферических замкнутых контуров вокруг атомов Li и отсутствием зарядов на связях с анионами Li—N (Li—X). Связи Mg—N и Zn—N (Mg—X и Zn—X) наряду с ионной составляющей содержат ковалентную составляющую, что прослеживается в контурах изолиний, охватывающих оба атома. Следовательно, катион-анионные связи Mg—X и Zn—X являются ионно-ковалентными и более прочными, чем связи Li—X, что обеспечивает возможность ионам Li^+ перемещаться в пространстве между катионными тетраэдрами MgX_4 и ZnX_4 . На картах рас-



пределения плотности заряда валентных электронов $\rho(\mathbf{r})$ хорошо видна цепочечная структура химических связей $X\text{—Mg—X—Zn—X}$, формирующую структурный каркас кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ и обеспечивающую их устойчивость.

Рис. 3. Распределение заряда валентных электронов в кристалле $\text{Li}_2\text{MgZnN}_2$

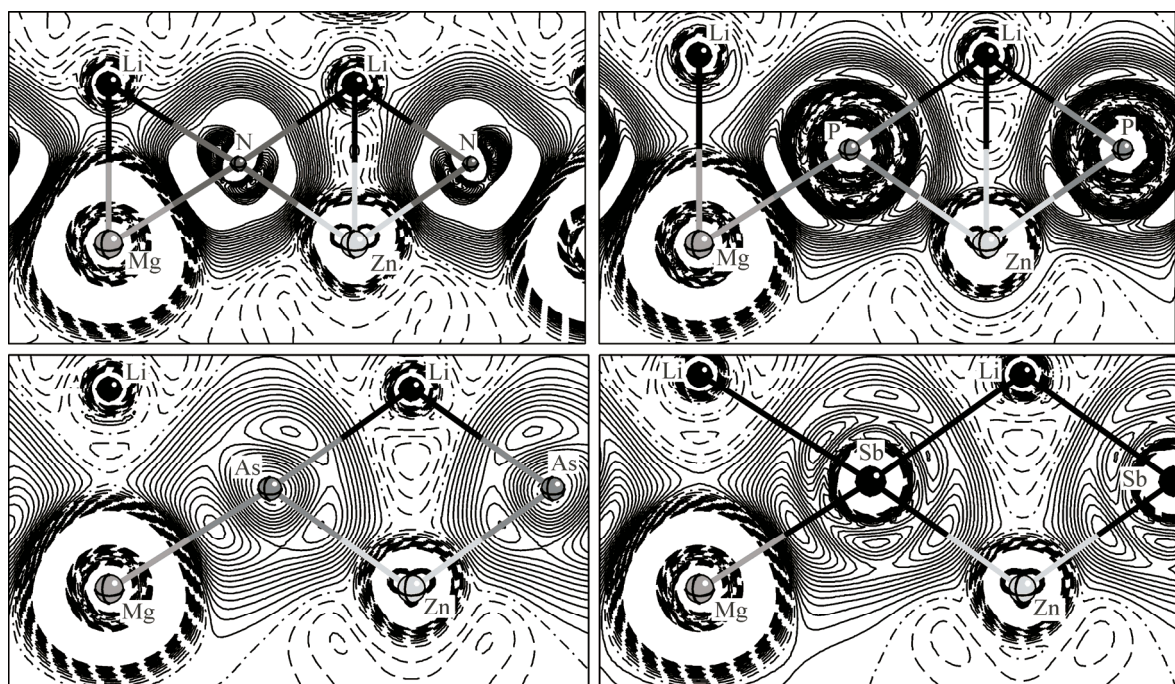


Рис. 4. Деформационная электронная плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$ кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$

Деформационная плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$ показывает "избыток" электронной плотности, обусловленный перераспределением зарядов при образовании химических связей между атомами, которая определялась следующим образом:

$$\Delta\rho_{\text{LiMgZnX}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{LiMgZnX}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Li}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Mg}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Zn}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{X}}(\mathbf{r}).$$

Результаты расчетов $\Delta\rho(\mathbf{r})$ кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ приведены на рис. 4. Деформационная плотность на картах $\Delta\rho(\mathbf{r})$ принимает значения в интервале от $-0,01$ до $0,01$ ат. ед. и дает наглядное представление об образовании химической связи. Отрицательные области $\Delta\rho(\mathbf{r})$ на рис. 4 обозначены штриховой линией, положительные — сплошной линией, нулевые — штрихпунктирной линией. Шаг между изолиниями составляет $0,001$ ат. ед.

Анализ карт деформационной плотности $\Delta\rho(\mathbf{r})$ исследуемых кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ со структурой халькопирита в сравнении с кристаллами LiMgX и LiZnX со структурой сфалерита [9] позволил установить общие особенности формирования и изменения природы химической связи в изокатионном ряду, обусловленные замещением анионов $\text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb}$. Установлено, что во всех исследуемых кристаллах $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ связь $\text{Li}-\text{X}$ имеет преимущественно ионную природу, как в их аналогах — кристаллах LiMgX и LiZnX .

На связях $\text{Mg}-\text{X}$ и $\text{Zn}-\text{X}$ в картах деформационной плотности прослеживаются замкнутые контуры, присущие ковалентной связи, что говорит об ионно-ковалентной природе связей $\text{Mg}-\text{X}$ и $\text{Zn}-\text{X}$, образуемых по донорно-акцепторному механизму. Они закономерно удлиняются и становятся менее прочными в соответствии с переходом $\text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb}$.

Ионно-ковалентные связи между элементами второй (Mg , Zn) и пятой (N , P , As , Sb) групп в целом определяют структуру кристаллов $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ и обеспечивают их устойчивость. Более наглядную картину дает рассмотрение карт распределения заряда валентных электронов в катионных тетраэдрах, как это было сделано в работах [4, 5, 16] для кристаллов со структурой халькопирита. Ионы Li^+ , заполняющие пустоты между катионными тетраэдрами MgX_4 и ZnX_4 , при определенных условиях могут обеспечить ионную проводимость в кристаллах $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$, несмотря на наличие дополнительных ионных связей между атомами Li и атомами Mg , Zn .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ кристаллической структуры, электронного строения и химической связи в исследуемых полухейслеровских соединениях $\text{Li}_2\text{MgZnX}_2$ показал, что гипотетические кристаллы $(\text{MgZnX}_2)^{2-}$ со структурой, подобной структуре халькопирита, заполненные ионами Li^+ , обладают не только особенностями их полухейслеровских аналогов LiMgX и LiZnX со структурой сфалерита, но также приобретают свойства, присущие полупроводниковым соединениям со структурой халькопирита. Такое сочетание свойств делает данную группу привлекательной для использования в качестве многофункциональных материалов. Кроме того, остаются другие не изученные аналогичные по составу и структуре гипотетические соединения, заслуживающие аналогичного рассмотрения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № 3.1235.2014К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kieven D., Klenk R.* // Phys. Rev. B. – 2010. – **81**, N 7. – P. 075208.
2. *Gruhn T.* // Phys. Rev. B. – 2010. – **82**, N 12. – P. 125210.
3. *Басалаев Ю.М.* // Изв. вузов. Физика. – 2014. – **57**, № 4. – С. 121.
4. *Басалаев Ю.М., Поплавной А.С.* Электронное строение тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита. – Кемерово: ИНТ, 2009.
5. *Basalaev Yu.M., Poplavnoi A.S.* In: Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses / Ed. D. Cronin. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. – P. 115 – 173.
6. *Басалаев Ю.М., Стародубцева М.В.* // Изв. вузов. Физика. – 2014. – **57**, № 1. – С. 124.
7. *Стародубцева М.В., Басалаев Ю.М.* // Сб. докл. Междунар. науч. конф. "Актуальные проблемы физики твердого тела". – Минск, 2013. – **2**. – С. 159.
8. *Стародубцева М.В., Басалаев Ю.М.* // Фунд. пробл. совр. матер. – 2012. – **9**, № 3. – С. 349.
9. *Басалаев Ю.М., Стародубцева М.В.* // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 6. – С. 1088.
10. *Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti C., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M.* // Zeit. Kristallogr. – 2005. – **220**, N 5-6. – P. 571.
11. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
12. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
13. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**, N 12. – P. 5188.
14. *Jaffe J.E., Zunger A.* // Phys. Rev. B. – 1984. – **29**, N 4. – P. 1882.
15. *Walsh A., Wei S.-H.* // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**, N 19. – P. 195208.
16. *Басалаев Ю.М., Поплавной А.С.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1232.