

УДК 544.225.2:544.223.22:548.713.022.723

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛА α -ZnCl₂

Ю.М. Басалаев, С.А. Маринова

Кемеровский государственный университет, Россия

E-mail: ymbas@mail.ru

Статья поступила 12 января 2015 г.

Из первых принципов с использованием метода функционала плотности вычислены электронный энергетический спектр кристалла и его подрешеток, плотность состояний, полная и деформационная плотности распределения заряда валентных электронов для кристаллической α -фазы хлористого цинка. Вычислены оптические колебательные моды.

DOI: 10.15372/JSC20150502

Ключевые слова: хлорид цинка, ZnCl₂, халькопирит, метод подрешеток.

ВВЕДЕНИЕ

Хлорид цинка в зависимости от условий кристаллизуется в четырех основных модификациях [1–10], которые отличаются по симметрии: α -ZnCl₂ (тетрагональная — $I\bar{4}2d$, D_{2d}^{12} , № 122), β -ZnCl₂ (моноклинная — $P12_1/c1$, C_{2h}^5 , № 14), γ -ZnCl₂ (тетрагональная — $P42/nmc$, D_{4h}^{15} , № 137) и δ -ZnCl₂ (орторомбическая — $Pna21$, C_{2v}^9 , № 33). В настоящее время к одной из слабо изученных как экспериментально, так и теоретически модификаций относится тетрагональная фаза α -ZnCl₂.

Целью данной работы является теоретическое исследование электронного и колебательного строения кристалла α -ZnCl₂ со структурой дефектного халькопирита [1–3], особенность которой состоит в том, что одна из катионных подрешеток полностью вакантна.

Расчет электронной структуры кристалла α -ZnCl₂ и его подрешеток выполнен в рамках линейного приближения теории функционала плотности (DFT—LDA) с использованием псевдопотенциалов типа Perdew—Zunger, генерированных *ab initio* программным кодом PWscf [11]. Энергия обрыва базиса плоских волн составляла 40 Ry. Зонную структуру α -ZnCl₂ вычисляли вдоль направлений между наиболее важными точками высокой симметрии зоны Бриллюэна халькопирита: $T = (001) \rightarrow \Gamma = (000) \rightarrow N = (1/2 \ 1/2 \ 0)$, где координаты указаны в единицах ($2\pi/a$, $2\pi/a$, $2\pi/c$). Для интегрирования по зоне Бриллюэна применяли метод специальных точек Монкхорста—Пака [12] с сеткой $4 \times 4 \times 4$, что является достаточным условием получения хорошей сходимости электронного спектра по полной энергии не хуже 10^{-3} эВ/атом и спектра колебательных частот в пределах нескольких десятых долей см^{-1} . При нахождении плотности состояний $N(E)$ использовали сетку $16 \times 16 \times 16$.

Параметры кристаллической решетки α -ZnCl₂, необходимые для расчета, были определены экспериментально более полувека назад: $a = 5,4$ и $c = 10,35 \text{ \AA}$ [1]; $a = 5,398$ и $c = 10,33 \text{ \AA}$ [2]; $a = 5,41$ и $c = 10,30 \text{ \AA}$ [3]. Во всех работах $u = 0,25$, т.е. смещение атомов хлора отсутствует. Оптимизация геометрии кристалла, выполненная с использованием параметров a и c из работ

[1—3], показала, что равновесный параметр $u = 0,254$. Это значение отличается от идеального всего на 1,6 %. Длина связи $R_{\text{ZnCl}} = 2,31 \text{ \AA}$.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Структура валентной зоны $\alpha\text{-ZnCl}_2$, вычисленная с использованием кода PWscf [11], представлена на рис. 1 и по топологии подобна структуре валентных зон Zn-содержащих соединений с решеткой халькопирита [13—15]. За начало отсчета шкалы энергий выбрано положение вершины валентной зоны (последний заполненный уровень с симметрией Γ_{4v}). Согласно расчету абсолютный максимум валентной зоны и абсолютный минимум зоны проводимости $\alpha\text{-ZnCl}_2$ находятся в точке Γ с симметрией Γ_{4v} и Γ_{1c} соответственно, следовательно, $\alpha\text{-ZnCl}_2$ является прямозонным кристаллом. Поскольку кристаллы $\alpha\text{-ZnCl}_2$ имеют сравнительно слабое тетрагональное сжатие ($\gamma = 1,916$) и малое смещение анионов ($u = 0,254$), то в вычисленном зонном спектре наблюдается небольшое кристаллическое расщепление $\Delta_c = 0,07 \text{ эВ}$. Положение дна зоны проводимости (Γ_{1c}) и вершины валентной зоны (Γ_{4v}) определяют ширину прямой запрещенной зоны кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ $E_g = 3,74 \text{ эВ}$.

Для детального анализа энергетической структуры и химической связи к исследуемому кристаллу $\alpha\text{-ZnCl}_2$ был применен метод подрешеток, принципы реализации которого в кристаллах с решеткой халькопирита изложены в работах [13—15]. Согласно методу подрешеток, кристалл $\alpha\text{-ZnCl}_2$ может быть представлен как совокупность отдельных подрешеток, содержащих атомы разного сорта: Zn или Cl. Результаты расчетов зонной структуры для катионной (Zn^{2+}) и анионной (Cl) подрешеток представлены на рис. 1. Как в большинстве кристаллов с решеткой халькопирита [13—15], валентная зона кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ изначально определяется s - и p -состояниями анионов: $3s$ - и $3p$ -состояниями атомов Cl, которые при взаимодействии с $4s$ - и $3d$ -состояниями атомов Zn почти не изменяются. Что касается подрешеточных $4s$ - и $3d$ -состояний атомов Zn, то они претерпевают существенные изменения и хорошо прослеживаются в зонной структуре кристалла. Расположенная вблизи -4 эВ $4s$ -зона атомов Zn становится

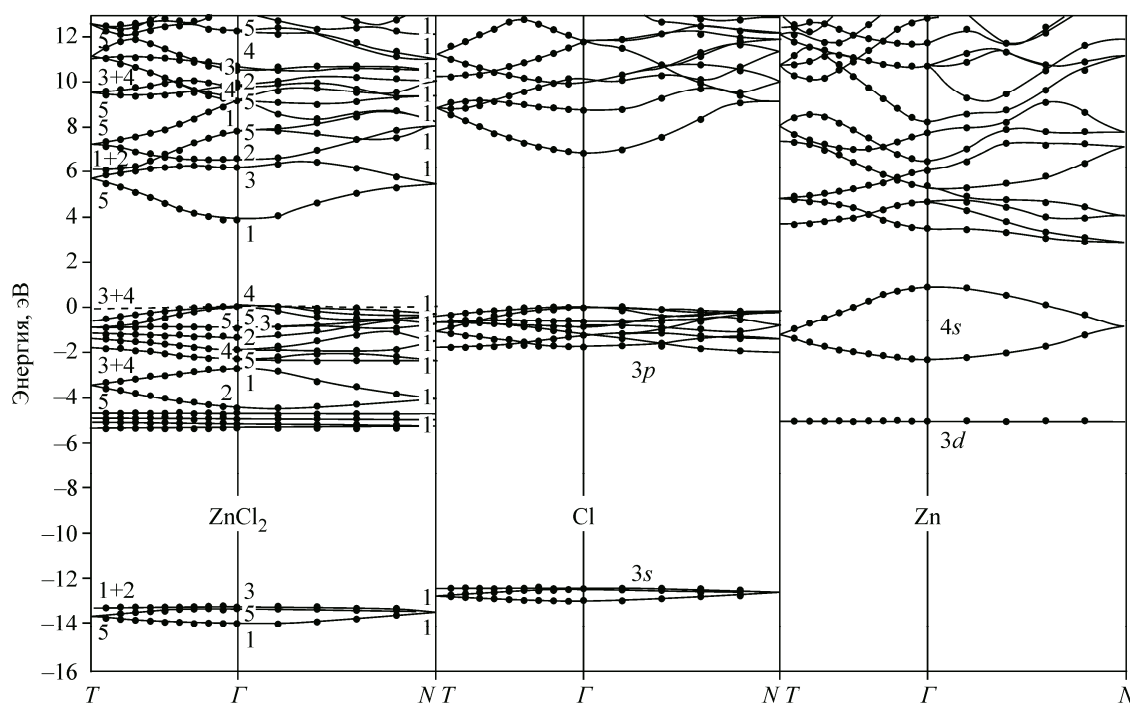
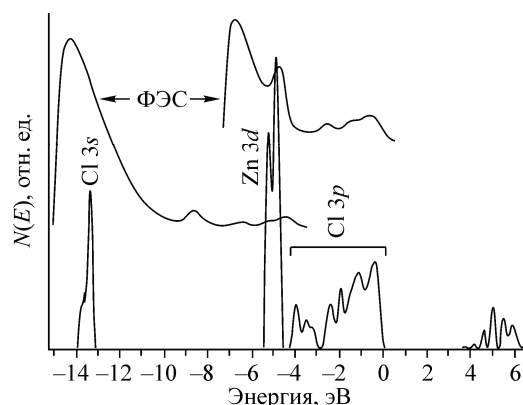


Рис. 1. Зонная структура кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ и его подрешеток (Cl и Zn).

Цифрами обозначены неприводимые представления в соответствующей точке симметрии кристалла (T, Γ, N)

Рис. 2. Плотность состояний $N(E)$ и фотоэлектронный спектр кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ [4]

в кристалле вдвое уже, чем в подрешеточном спектре, тогда как зона из $3d$ -состояний Zn в области энергий -5 эВ наоборот расщепляется, что обусловлено образованием ковалентных связей (spd -гибридизация) в тетраэдрах ZnCl_4 между соответствующими состояниями катионных и анионных подрешеток. При этом $4s$ - и $3d$ -состояния атомов Zn, располагаясь по энергии между $3s$ - и $3p$ -состояниями атомов Cl, "раздвигают" их на величину более 1 эВ (рис. 2).



Расчет полной и локальной парциальной плотности электронных состояний $N(E)$ кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ показал, что верхняя валентная зона (в интервале энергий от 0 до -3 эВ) образована в основном из $3p$ -состояний атомов хлора. Расположенные ниже -3 эВ $4s$ -зона и $3d$ -зона атомов Zn не перекрываются с $3p$ -зоной атомов хлора, но содержат существенные вклады этих состояний. Самая нижняя разрешенная валентная зона (в области -14 эВ) фактически полностью сформирована из $3s$ -состояний атомов хлора. Эти выводы согласуются с фотоэлектронным спектром, измеренным в [4] для ультрафиолетовой области.

Карты полной $\rho(\mathbf{r})$ и деформационной $\Delta\rho(\mathbf{r})$ плотностей кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$, вычисленные с помощью кода CRYSTAL09 [16], построенные в плоскости $(1\bar{1}0)$, которая соответствует плоскости халькопирита ABX_2 , содержащей атомы разного сорта, представлены на рис. 3. Положение атомов Zn определяется их координатами $(0, 0, 0)$ в единицах $(2\pi/a, 2\pi/a, 2\pi/c)$, которые транслируются по катионной подрешетке A . Соответственно, атомы Cl с базовыми координатами $(u, 0,25, 0,125)$ упорядоченно занимают позиции в анионной подрешетке халькопирита X . Квадрат с буквой «V» на рис. 3 обозначает вакансию — пустую катионную подрешетку B в решетке халькопирита с базовыми координатами $(0,5, 0,5, 0)$.

Деформационная плотность $\Delta\rho(\mathbf{r})$ визуализирует перераспределение электронной плотности при образовании кристалла из свободных атомов и может принимать положительные и отрицательные значения, что позволяет определить области избыточной электронной плотности, отвечающей, как правило, за образование химической связи.

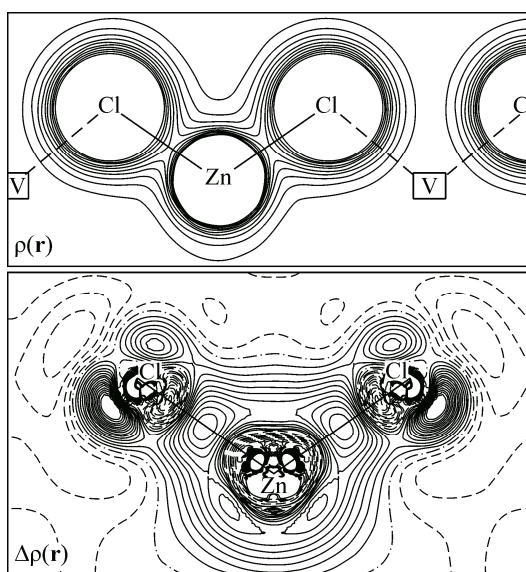


Рис. 3. Полная $\rho(\mathbf{r})$ и деформационная $\Delta\rho(\mathbf{r})$ электронная плотность кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$.

Штриховая линия обозначает $\Delta\rho(\mathbf{r}) < 0$, штрих-пунктирная — $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0$, сплошная — $\Delta\rho(\mathbf{r}) > 0$

Карта деформационной плотности $\Delta\rho(\mathbf{r})$ кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ показывает наличие локализованного на связи заряда (см. рис. 3), обусловленного ковалентной составляющей связи Zn—Cl . Вычисленная по Полингу [17] степень ионности связи Zn—Cl равна 0,249.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ

Изучение колебательных мод в кристаллах имеет фундаментальное значение и представляет практический интерес. Поскольку колебательные моды очень чувствительны к химическому составу и структурному совершенству материала, их знание позволяет обеспечить контроль качества исследуемых образцов.

Примитивная ячейка кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ с решеткой дефектного халькопирита содержит 6 атомов, следовательно, в кристалле распространяется по 6 типов колебаний с продольной (ЛО) и поперечной (ТО) поляризацией (одна акустическая и пять оптических). Спектр решеточных колебаний дефектного халькопирита состоит из 18 ветвей (3 — акустические моды и 15 — оптических мод колебаний). Точечная группа симметрии дефектного халькопирита D_{2d}^{12} включает 5 неприводимых представлений, из которых 4 однократные ($A_1 = \Gamma_1$, $A_2 = \Gamma_2$, $B_1 = \Gamma_3$, $B_2 = \Gamma_4$) и одно двукратное ($E = \Gamma_5$). Поэтому длинноволновые нормальные колебания $\alpha\text{-ZnCl}_2$ преобразуются по неприводимым представлениям группы D_{2d}^{12} в точке Γ следующим образом: $\Gamma_{\text{tot}} = A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 3B_2 + 5E$. Без учета акустических мод (неприводимые представления Γ_4 и Γ_5) разложение оптических колебаний по неприводимым представлениям имеет вид: $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2 + 4E$. Все моды активны в спектрах комбинационного рассеяния (КР). Исключение составляют: мода Γ_2 , которая не проявляет активности ни в рамановском рассеянии, ни в инфракрасном (ИК) поглощении, а также моды Γ_4 и Γ_5 , которые активны в ИК и КР процессах.

Результаты наших первопринципных расчетов фононных частот кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ в центре зоны Бриллюэна приведены в табл. 1 и в целом хорошо согласуются с результатами теоретических расчетов с использованием методов молекулярной динамики [6] и экспериментальными данными, полученными в работах [7—9]. Как отмечают авторы экспериментальных работ, исследования кристаллов ZnCl_2 сильно осложнены из-за их высокой гигроскопичности.

В двухкатионных кристаллах ABX_2 со структурой халькопирита колебательный спектр обычно разделяют на три области (высокочастотная, среднечастотная и низкочастотная) [15, 18]. При большом различии масс катионов A и B в высокочастотную часть спектра основной вклад дают колебания более легких катионов, а в низкочастотную — более тяжелых катионов, в среднечастотной области участвуют колебания обоих катионов. Такой подход позволяет оценить соотношение силовых констант на связях $A—X$ и $B—X$ и взаимодействие между катионами и анионами в кристалле на уровне первых и вторых соседей. В дефектном халькопирите AX_2 нет катиона сорта B , а все связи $A—X$ эквивалентны.

Поскольку в кристалле $\alpha\text{-ZnCl}_2$ имеется один катион и единственная связь Zn—Cl , обусловленная тетраэдрическим окружением каждого атома Zn четырьмя атомами Cl , то разделе-

Т а б л и ц а 1

Частоты оптических фононов $\alpha\text{-ZnCl}_2$ в точке Γ зоны Бриллюэна, см^{-1}

Ссылка	Мода				
	A_1 (КР)	A_2	B_1 (КР)	B_2 (ИК, КР)	E (ИК, КР)
Наш расчет	240	118, 321	131, 299	107, 311	83, 106, 294, 328
Теор. [6]	223	147, 301	94, 273	111, 325	75, 99, 263, 327
Эксп. [7]	233	—	113	128	82, 103
Эксп. [8]	245	—	117	128	80, 103
Эксп. [9]	226	—	—	—	76, 100

Т а б л и ц а 2

Величины эффективных зарядов Борна Z^* в единицах заряда электрона

Атом	Zn	Cl
Z^*	$\begin{pmatrix} 1,90 & -0,23 & 0,00 \\ 0,23 & 1,90 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 2,17 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,78 & 0,00 & 0,00 \\ -0,00 & -1,10 & -0,51 \\ 0,00 & -0,51 & -1,10 \end{pmatrix}$

ние колебательного спектра на какие-либо области по массе атомов затруднено. Можно выделить частоты с преобладающим вкладом катиона или аниона. Как следует из теоретико-группового анализа, чисто анионными являются моды, отвечающие неприводимым представлениям Γ_1 и Γ_2 , которые относятся к области средних частот (см. табл. 1). Преобладающий вклад колебаний атома Zn соответствует единственной моде 106 см^{-1} (Γ_5) в низкочастотной области спектра, что объясняется почти вдвое большей массой Zn по отношению к массе Cl. Преимущественно анионной является высокочастотная область, в которой сосредоточены колебания с модами выше 300 см^{-1} . Остальные моды содержат примерно одинаковые вклады от обоих атомов и характеризуют колебания связи Zn—Cl. Колебаниям катионной и анионной подрешеток в противофазе отвечают частоты 131 и 299 см^{-1} с симметрией Γ_3 . Эти результаты в принципе не противоречат данным работы [6], где авторы, анализируя экспериментальную и расчетную фононную плотность состояний кристалла ZnCl_2 , делают вывод о наличии трех областей соответствующих преобладающим колебаниям атомов Zn или Cl и совместным колебаниям пары атомов Zn—Cl.

Вычисленные динамические заряды равны $1,991$ (Zn) и $-0,997$ (Cl), а эффективные заряды Борна Z^* представлены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное теоретическое исследование электронной и колебательной структуры кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$, с решеткой дефектного халькопирита, отличающейся от решетки халькопирита наличием упорядоченной вакансии в одной из катионных подрешеток, позволило установить ряд особенностей. В частности, отсутствие катионов другого сорта в однокатионных кристаллах $\alpha\text{-ZnCl}_2$ (AX_2), в отличие от их тройных двухкатионных аналогов ABX_2 со структурой халькопирита: 1) не исключает наличия тетрагонального сжатия (оно составило $4,2\%$); 2) фактически не влияет на положение анионов в ГЦК подрешетке (отклонение от идеального значения составляет всего $\pm 0,004$); 3) в зонном спектре характеризуется небольшим ($0,07$ эВ) расщеплением вблизи вершины валентной зоны.

Вычисление зонной структуры кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$ с использованием метода подрешеток дает наглядное представление о происхождении и формировании валентной зоны кристалла из подрешеточных состояний. Положение нижней и верхней части валентной зоны определяются $3s$ - и $3p$ -состояниями атомов Cl. При образовании химической связи в кристалле $4s$ - и $3d$ -состояния атомов Zn не только изменяют свою конфигурацию, но и приводят к смещению $3s$ - и $3p$ -состояний атомов Cl в разные стороны более чем на 1 эВ.

Карты деформационной плотности распределения заряда валентных электронов определяют $\alpha\text{-ZnCl}_2$ как кристалл с ионно-ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму, ковалентная составляющая которой имеет существенный вклад и характеризуется избыточным зарядом, локализованным в центре связи Zn—Cl.

Несмотря на наличие одного катиона и одной связи Zn—Cl в колебательном спектре кристалла $\alpha\text{-ZnCl}_2$, удалось выделить частоты с преобладающим вкладом атомов Zn или Cl. Существенную роль в этом сыграли теоретико-групповой анализ и значительное различие масс катиона (Zn) и аниона (Cl).

Полученные нами из первых принципов для кристалла α -ZnCl₂ результаты и выводы не противоречат известным теоретическим и экспериментальным данным. Подобные расчеты электронного и колебательного строения дают достаточно полное представление об особенностях идеального кристалла α -ZnCl₂ и позволяют учесть влияние электронного строения на динамические свойства.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brühler B. // Naturwissenschaften. – 1959. – **46**, N 19. – P. 554.
2. Oswald H.R., Jaggi H. // Helv. Chim. Acta. – 1960. – **43**, N 1. – P. 72.
3. Brühler B. // Zeitschrift für Kristallographie. – 1961. – **115**, N 1-6. – P. 373.
4. Pong W., Okada S.K. // Phys. Rev. B. – 1979. – **19**, N 10. – P. 5307.
5. Polsky H., Martinez L.M., Leinenweber K. et. al. // Phys. Rev. B. – 2000. – **61**, N 9. – P. 5934.
6. Sen A., Rao M.N., Mittal R., Chaplot S.L. // Pramana – J. Phys. – 2004. – **63**, N 2. – P. 393.
7. Angell C.A., Wong J. // J. Chem. Phys. – 1970. – **53**, N 5. – P. 2053.
8. Sakai M., Kuroda N., Nishina Y. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1985. – **54**, N 11. – P. 4081.
9. James D.W., Parry R.M., Leong W.H. // J. Raman Spectr. – 1978. – **7**, N 2. – P. 71.
10. Бражкин В.В., Катаяма Й. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – **82**, N 11. – P. 808.
11. Giannozzi P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**, N 39. – P. 395502.
12. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**, N 12. – P. 5188.
13. Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1232.
14. Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. Электронное строение тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита. – Кемерово: ИНТ, 2009.
15. Basalaev Yu.M., Poplavnoi A.S. In: Chalcopyrite: Chemical Composition, Occurrence and Uses / Ed. D. Cronin. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014.
16. Dovesi R. et al. // Zeit. Kristallogr. – 2005. – **220**, N 5-6. – P. 571.
17. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог-МГУ, 2000.
18. Kosobutsky A.V., Basalaev Yu.M., Poplavnoi A.S. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2009. – **246**, N 2. – P. 364.