

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6:541.9:548.713.022.723

РОЛЬ ПОДРЕШЕТОК В ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ИОННО-КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2009 Ю.М. Басалаев*, А.С. Поплавной

*Кемеровский государственный университет**Статья поступила 18 октября 2008 г.**С доработки — 5 декабря 2008 г.*

На примере кристаллов $ZnGeAs_2$ и $AgGaTe_2$ представлены результаты применения метода подрешеток, дающего наглядное представление о формировании структуры валентных зон, электронной плотности и химической связи вследствие взаимодействия между атомами в различных подрешетках кристалла.

Ключевые слова: метод подрешеток, функционал плотности, халькопирит.

Первопринципные расчеты в сочетании с методом подрешеток, развитым в [1, 2] для ионных и ионно-молекулярных кристаллов, позволяют рассмотреть и наглядно представить роль подрешеток в процессах формирования электронного строения и химических связей в соединении. Идея метода заключается в том, что кристалл представляется как совокупность отдельных подрешеток. Каждая подрешетка содержит атомы, связанные между собой элементами пространственной группы симметрии кристалла. Кристаллографические аспекты метода изложены в [3, 4], в [5] представлен метод анализа спектров элементарных возбуждений на основе метода подрешеток, анализ фононных спектров — в [6]. Процедура проведения самосогласованных вычислений электронной структуры кристалла и каждой из составляющих его подрешеток единообразна. 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 $\Delta\rho(\mathbf{r})$, которая вычисляется по формуле: $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{крист}}(\mathbf{r}) - \sum_s \rho_s^{\text{подр}}(\mathbf{r})$, где суммирование ведется по подрешеткам s .

Из условия нормировки электронных плотностей на соответствующее число электронов следует, что интеграл от разностной плотности по элементарной ячейке равен нулю. Следовательно, карты распределения $\Delta\rho(\mathbf{r})$ будут содержать области как положительных, так и отрицательных значений. Таким образом, можно получить наглядную информацию о перераспределении заряда между подрешетками, а также информацию о механизме образования химической связи в кристаллах на уровне рассмотрения карт электронной плотности, отражающих участие каждой подрешетки в этом процессе.

Как показано в [1], для ионных кристаллов разностная плотность мала по сравнению с полными валентными плотностями кристалла и его отдельных подрешеток, следовательно, гибридационное взаимодействие между подрешетками невелико. В ионно-молекулярных кристаллах [2] это взаимодействие между комплексным анионом и металлом также невелико, однако оно оказывается значительным внутри комплексного аниона из-за сильной связи ковалентного типа между подрешетками атомов, входящих в комплексный анион.

* E-mail: ymbas@kemsu.ru

Что касается ионно-ковалентных кристаллов, то здесь следует ожидать сильной гибридизации между подрешетками анионов и катионов за счет ковалентной составляющей связи между ними. В данной работе приведены результаты применения нового метода анализа электронного строения сложных соединений, опирающегося на метод подрешеток [1, 2], но реализуемого на языке зонных спектров. Такой подход позволяет наглядно представить механизмы формирования структуры валентной зоны кристалла и визуализировать изменения в подрешеточных зонных спектрах, обусловленные возникновением химической связи между атомами в различных подрешетках.

В качестве объектов исследования нами избраны известные и хорошо изученные [7—11] кристаллы ZnGeAs_2 и AgGaTe_2 как представители рядов пниктидов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2^{\text{V}}$ и халькогенидов $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ с решеткой халькопирита. Отличительной особенностью этих соединений является размещение уровней энергии d -состояний металла в разных областях валентной зоны: Ag — в области верхней связки валентных зон, Zn — в середине валентной зоны. Расчет электронной структуры из первых принципов проводили в рамках теории функционала плотности (DFT-LDA) [12] с использованием сохраняющих норму атомных псевдопотенциалов, генерированных программой PWscf [13]. Кинетическую энергию обрывали на 40,0 Ry, что дает в разложении порядка 2500 плоских волн и обеспечивает сходимость по полной энергии не хуже 10^{-7} Ry. Электронную плотность вычисляли по методу специальных точек Монкхорста—Пака [14] на стандартной сетке $4 \times 4 \times 4$. Структурные данные для кристаллов ZnGeAs_2 и AgGaTe_2 брали из работы [7]. Полученные в результате оптимизации кристаллической структуры по методу, изложенному в [15], структурные параметры имеют отклонение в меньшую сторону (в пределах 1,8%), что является известным следствием применения DFT-LDA.

На рис. 1 представлены результаты вычисления зонной структуры для кристалла ZnGeAs_2 , его подрешеток (Zn, Ge, As) и подрешеточных систем катион-анион (Ge+As, Zn+As). Аналогичные расчеты выполнены для AgGaTe_2 (рис. 2). Зонные спектры кристалла и подрешеток совмещены в единой шкале энергии по вершинам валентных зон. Спектры катионов Zn (Ag) и Ge (Ga) выставлены соответственно по положению их d - и s -зон в кристалле.

Подрешетки Zn, Ge и As дают информацию о зонной структуре атомов, помещенных в геометрию халькопирита при отсутствии в окружении атомов другого сорта. Из сопоставления зонных структур кристаллов и подрешеток анионов видно, что полная ширина валентной зоны практически полностью определяется анионом. Анионные состояния формируют нижнюю связку валентных зон (s -состояния) и часть ветвей верхней валентной связки (p -состояния). При связывании атомов Ge и As (Ga и Te) без учета влияния атомов Zn (Ag) наблюдается уширение нижней и верхней полос подрешеток анионов, кроме того, в середине валентной полосы появляется изолированная энергетическая зона s -состояний Ge (Ga). К подобному же эффекту приводит и связывание атомов Zn и As (Ag и Te), только дополнительно в середине валентной зоны появляются d -состояния Zn (Ag), расщепляемые вследствие взаимодействия подрешеток,

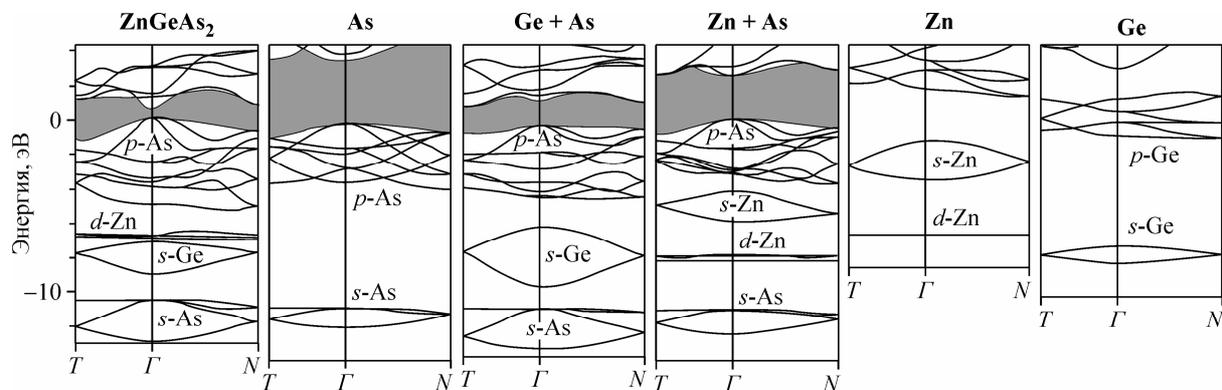


Рис. 1. Зонная структура кристалла ZnGeAs_2 и его подрешеток Zn, Ge, As, Ge+As, Zn+As

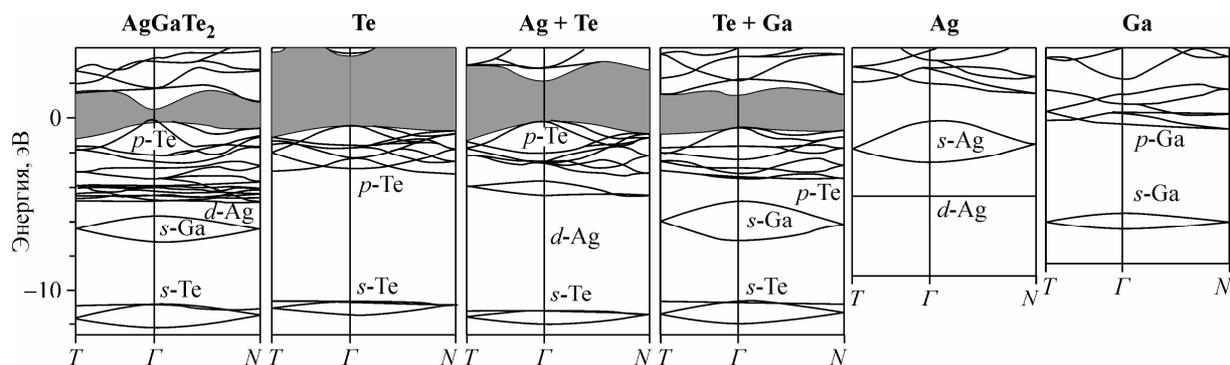


Рис. 2. Зонная структура кристалла AgGaTe_2 и его подрешеток Ag, Ga, Te, Ga+Te, Ag+Te

при этом d -состояния Zn лежат ближе к нижней связке валентной зоны подрешетки As, а d -состояния Ag — ближе к верхним связкам подрешетки Te. Окончательное формирование зонной структуры кристалла происходит за счет взаимодействия между состояниями тетраэдров ZnAs_4 и GeAs_4 (AgTe_4 и GaTe_4). Это взаимодействие приводит к уменьшению дисперсии s -зоны Ge (Ga) и смещению s -зоны Zn (Ag) в область p -состояний аниона, что способствует усилению sp -гибридизации между металлом и анионом. Из-за различного положения d -состояний Zn и Ag окончательные кристаллические зонные спектры ZnGeAs_2 и AgGaTe_2 оказываются несколько различными: d -состояния Ag сливаются с верхней связкой валентных зон AgGaTe_2 , что существенно ее усложняет, в то время как в ZnGeAs_2 d -состояний Zn образуют узкую полосу сверху расположенной в середине валентной зоны s -зоны Ge.

На рис. 3 представлены карты распределения валентных электронных плотностей $\rho(\mathbf{r})$ в плоскости $(1\ 1\ 0)$, где расположены атомы разного сорта, для кристаллов ZnGeAs_2 , AgGaTe_2 и подрешеточных систем из тетраэдров ZnAs_4 , GeAs_4 , AgTe_4 , GaTe_4 . Контурные изолинии на картах $\rho(\mathbf{r})$ в обоих кристаллах имеют вид, типичный для ионно-ковалентной связи, образуемой за счет sp -гибридизации между катионами и анионом. Основная плотность $\rho(\mathbf{r})$ сосредоточена на

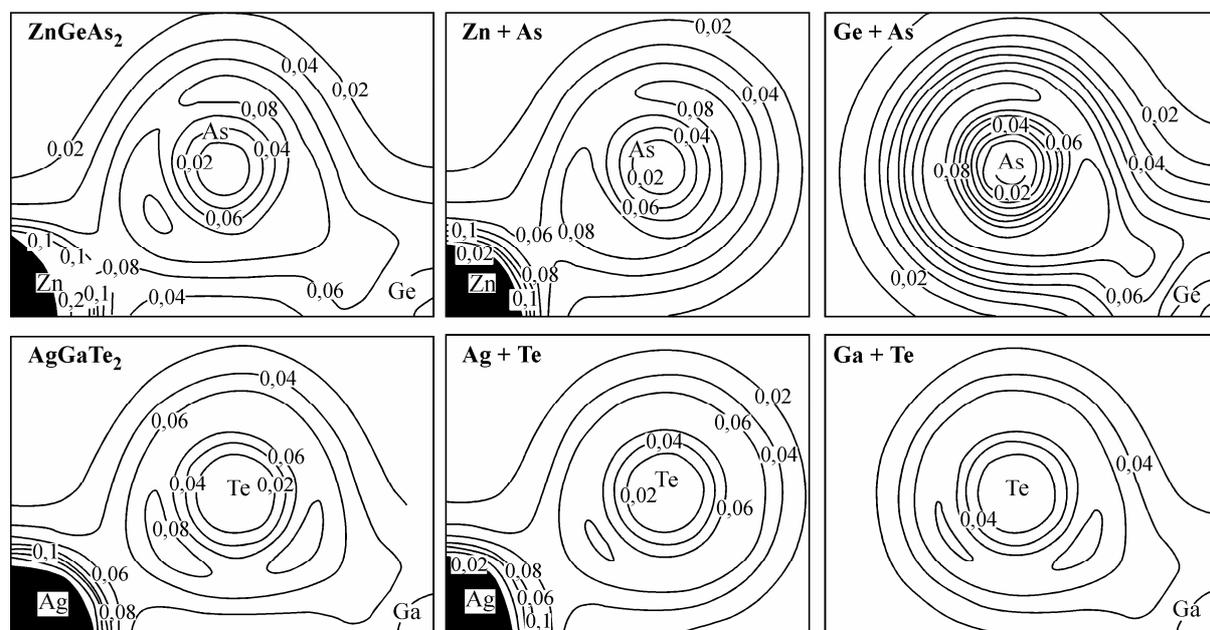


Рис. 3. Валентная электронная плотность кристаллов ZnGeAs_2 , AgGaTe_2 и тетраэдров ZnAs_4 , GeAs_4 , AgTe_4 , GaTe_4

металлах благодаря наличию в валентной зоне d -состояний Zn и Ag. Эти состояния имеют сферический вид, что свидетельствует о малой гибридизации. Более гибридизованными оказываются s - и p -состояния катионов и аниона, что прослеживается по деформации изолиний s -типа на анионе и общим контурам p -типа между катионом и анионом. Из карт распределения электронной плотности тетраэдров ZnAs₄, GeAs₄, AgTe₄, GaTe₄ видно, что в обоих кристаллах связи Ge—As и Ga—Te являются более ковалентными, чем связи Zn—As и Ag—Te. Таким образом, карты плотности $\rho(\mathbf{r})$ тетраэдров ZnAs₄, GeAs₄, AgTe₄, GaTe₄ фактически полностью отражают механизм формирования химической связи в пниктидах $A^{II}B^{IV}X_2^V$ и халькогенидах $A^I B^{III} X_2^{VI}$ с решеткой халькопирита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 860 – 866.
2. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Там же. – № 6. – С. 1056 – 1063.
3. Поплавной А.С., Силинин А.В. // Кристаллография. – 2005. – **50**, № 5. – С. 791 – 796.
4. Поплавной А.С. // Там же. – 2007. – **52**, № 4. – С. 607 – 611.
5. Поплавной А.С. // Материаловедение. – 2005. – № 9. – С. 2 – 7.
6. Поплавной А.С. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 7. – С. 31 – 38.
7. Jaffe J.E., Zunger A. // Phys. Rev. B. – 1984. – **29**, N 4. – P. 1882 – 1906.
8. Janotti A., Wei S.-H., Zhang S.B., Kurtz S. // Ibid. – 2001. – **63**, N 19. – P. 195210(7).
9. Reshak A.H. // Physica B. – 2005. – **369**, N 1-4. – P. 243 – 253.
10. Mori Y., Iwamoto S.-I., Takarabe K.-I., Minomura S. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1999. – **211**, N 1. – P. 469 – 474.
11. Mitra C., Lambrecht W.R.L. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**, N 20. – P. 205206(5).
12. Jones R.O., Gunnarsson O. // Rev. Mod. Phys. – 1989. – **61**, N 3. – P. 689 – 746.
13. Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S., Giannozzi P. // <http://www.pwscf.org>.
14. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**, N 12. – P. 5188 – 5192.
15. Wentzcovitch R. // Ibid. – 1991. – **44**, N 5. – P. 2358 – 2361.