

УДК 539.2;537.531

ЭЛЕКТРОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $M\text{BiS}_2$ ($M = \text{Li, Na, K}$) С УЧЕТОМ РАССОГЛАСОВАНИЯ ДЛИН СВЯЗЕЙ $M\text{—S}$, Bi—S © 2008 **Б.В. Габрельян^{1*}, А.А. Лаврентьев¹, И.Я. Никифоров¹, В.В. Соболев²**¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону²Удмуртский государственный университет, Ижевск

Статья поступила 29 ноября 2007 г.

Модифицированный метод присоединенных плоских волн (программа WIEN2k) применен для исследования электронной энергетической структуры и расчета K -спектров поглощения серы соединений LiBiS_2 , NaBiS_2 и KBiS_2 . Кристаллические структуры соединений моделировали с помощью симметричных структур, в которых каждый атом серы окружен тремя атомами щелочного металла и тремя атомами висмута, причем длины связей щелочной металл—сера и висмут—сера различаются. Это рассогласование длин связей рассчитывали, во-первых, по сумме ионных радиусов компонент соединения и, во-вторых, как результат оптимизации геометрии кристаллической решетки. Два варианта расчета позволили проверить применимость идеи Полинга о сохранении длин связей элементов в соединениях для моделирования кристаллических структур LiBiS_2 , NaBiS_2 и KBiS_2 . Рассчитаны K -спектры поглощения серы и значения ширины оптических запрещенных полос.

Ключевые слова: электронная структура, сульфиды, плотность электронных состояний, рентгеновские спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Метативисмутиты щелочных металлов были получены в конце XIX в., но из-за относительной нестабильности соединений щелочных металлов и проблем с получением чистых образцов оставались практически неизученными вплоть до середины 50-х гг. XX в. [1, 2]. В 60-е—80-е гг. прошлого века были разработаны методы получения и проведены экспериментальные исследования состава, геометрии, степени дефектности этих соединений и установлено, что они обладают полупроводниковыми свойствами [3, 4]. В 90-е годы экспериментально изучены более сложные тройные соединения $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ [5], KBi_3S_5 [6], $\text{KBi}_{6,33}\text{S}_{10}$ и $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{S}_{13}$ [7], которые, как $M\text{BiS}_2$ и $M\text{BiSe}_2$, могут быть получены при сплавлении бинарных халькогенидов $M_2\text{S}$ и Bi_2S_3 или $M_2\text{Se}$ и Bi_2Se_3 ($M = \text{Li, Na, K}$). Тройные соединения проявляют интересные термоэлектрические свойства. Они имеют меньшие значения ширины запрещенной полосы по сравнению с бинарными соединениями и при нагревании могут вести себя как полуметаллы [7]. Экспериментально установлено, что соединения $M\text{BiS}_2$ ($M = \text{Li, Na, K}$) кристаллизуются в решетке NaCl , причем сера занимает подрешетку хлора, а катионы размещаются в подрешетке Na статистически. Чередование ионов двух разных типов в катионной подрешетке соединения приводит, во-первых, к различному окружению разных атомов серы (от шести ионов натрия до шести ионов висмута со всеми промежуточными сочетаниями) и, во-вторых, к появлению двух связей щелочной металл—сера и висмут—сера, имеющих, в общем случае, различные длины. Влияние первого эффекта мы рассмотрели в работе [8] для нескольких возможных вариантов взаимного расположения ионов серы и металлов в NaBiS_2 . Наиболее сложный вариант содержал

* E-mail: boris.gabrelian@gmail.com

пять неэквивалентных положений серы, т.е. решетка строилась из кластеров, в которых ближайшее окружение серы состояло из шести ионов Bi , или шести ионов Na , или двух Bi и четырех Na , или двух Na и четырех Bi , или трех Bi и трех Na . Однако для всех смоделированных сверхрешеток в [8] значения длин связей S—Bi и S—Na принимали одинаковыми, т.е. не учитывали второй эффект — так называемое рассогласование значений длин связей.

Целью данной работы является изучение влияния искажения геометрии ближайшего окружения аниона за счет различия длин связей серы с ионами разных металлов (рассогласования длин связей) на электронную энергетическую структуру (ЭЭС) соединений LiBiS_2 , NaBiS_2 и KBiS_2 для модели с симметричным окружением аниона — три иона щелочного металла и три иона висмута. Строгий учет искажения геометрии кристалла возможен, если проводится ее оптимизация — многократные расчеты полной энергии кристалла при различных значениях смещений атомов из их начальных положений в структуре NaCl . Для сложных моделей это потребует существенно большего времени, чем собственно расчет ЭЭС. Существенное увеличение времени счета, вызванное необходимостью оптимизации геометрии элементарной ячейки кристалла, объясняет желание найти достаточно адекватный и в то же время простой способ определения искажений исходной кристаллической решетки типа NaCl в результате размещения в ней ионов трех различных типов. Привлекательной в этом смысле кажется идея Полинга о консервации длин связей ионов в различных соединениях, выполняющаяся с достаточной степенью точности для многих, хотя и далеко не всех ионных соединений. Суть в том, что все параметры элементарной ячейки можно определить, зная только то, какие атомы входят в соединение, каковы их координационные числа и ионные радиусы, так как координационные числа определяют углы, а суммы ионных радиусов — длины всех связей соединения. Чтобы оценить применимость такого подхода, мы рассчитали также ЭЭС всех соединений для указанного выше симметричного окружения аниона, проведя прежде оптимизацию их геометрии. Таким образом, для каждого соединения выполнены расчеты ЭЭС со значениями параметра решетки a и смещения анионов относительно ионов металлов u рассчитанными, во-первых, в соответствии с идеей Полинга и, во-вторых, в результате оптимизации геометрии кристалла.

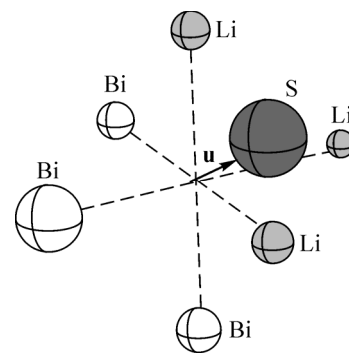
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские K -спектры поглощения серы исследованных соединений получены на спектрографе ДРС-2 с фокусировкой по Иоганну и разрешением около 0,2 эВ. В качестве диспергирующего элемента использовали кристалл кварца, изогнутый по радиусу 50 см. Реперными линиями при получении K -спектров серы служили $\text{BiM}_{\alpha 1}$ - и BiM_{β} -линии в первом порядке отражения с энергиями 2422,5 и 2525,6 эВ соответственно. Поглотители изготавливали следующим образом. Исследуемое вещество измельчали в яшмовой ступке до мелкодисперсионного порошка, который затем втирали в прямоугольную полоску папиросной бумаги, предварительно для хорошего сцепления порошка и бумаги опущенной в раствор вакуумной смазки "Рамзай" в бензоле. Однородность распределения вещества по поверхности контролировали визуально. Затем полоску бумаги с втертым образцом складывали в 2—3 раза, что не только доводило поверхностную плотность образца до нужной величины, но и увеличивало поверхностную однородность распределения вещества. Поглотитель помещали между окном рентгеновской трубки и кристаллом-анализатором для устранения возможного сдвига края поглощения из-за преломления рентгеновских лучей через образец. K -спектры поглощения серы регистрировали на мелкозернистую пленку "ORWO RF-64". Фотометрирование производили в 250 точках для каждой пленки. Каждый спектр являлся усреднением 2—4 пленок.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для каждого из исследованных соединений проводили по три модельных расчета. В первой модели использовали экспериментальное значение параметра решетки (ЭПР) и одинаковые длины связей щелочной металл—сера и висмут—сера, чтобы рассчитать ЭЭС соединения без рассогласования значений длин связей. Во второй модели использовали идею Полинга о сохра-

Рис. 1. Смещение атома серы при рассогласовании длин связей $M-S$ ($M = \text{Li, Na, K}$), $\text{Bi}-S$ в тройных полупроводниках со структурой NaCl (на примере LiBiS_2)



нении длины связей элементов в разных соединениях и параметры решетки с несовпадающей длиной связей щелочной металл—сера и $\text{Bi}-S$, рассчитываемой как сумма ионных радиусов (СИР) серы, висмута и соответствующего щелочного металла. Наконец, в третьей модели использовали оптимизированные параметры решетки (ОПР) с несовпадающей длиной связей щелочной металл—сера и $\text{Bi}-S$.

В расчетах по второй модели СИР, в соответствии с подходом Полинга, длину связей определяли как сумму радиусов соответствующих ионов: S^{2-} и Li^+ , Na^+ , или K^+ , S^{2-} и Bi^{3+} . Радиусы ионов взяты из работы [9]: $R^{\text{S}^{2-}} = 1,7$, $R^{\text{Li}^+} = 0,9$, $R^{\text{Na}^+} = 1,16$, $R^{\text{K}^+} = 1,52$, $R^{\text{Bi}^{3+}} = 1,17$ Å. Разные длины связей серы с щелочным металлом и висмутом приводят к смещению иона серы в направлении к атомам металлов с меньшими ионными радиусами на вектор $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ (рис. 1). Причем в рассматриваемой структуре $u_x = u_y = u_z$. Выбрав значения радиусов для всех ионов соединения, мы однозначно задаем не только смещение \mathbf{u} , но и параметр решетки a . Соответствующие значения приведены в табл. 1.

Для третьей модели (ОПР) набор параметров \mathbf{u} и a мы рассчитали, многократно смещая ионы серы и добиваясь, чтобы силы, действующие на все ионы решетки, были наименьшими (с точностью 1 мН/атом).

По полученным параметрам решетки, модифицированным методом присоединенных плоских волн, по программе WIEN2k [10] рассчитывали ЭЭС соединений. Интегрирование в неприводимой части зоны Бриллюэна проводили с использованием до 110 точек по \mathbf{k} , с самосогласованием по положению уровня Ферми с точностью до 1 мэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизацию геометрии решетки проводили в два этапа. На первом оптимизировали объем элементарной решетки. Не учитывая рассогласования длин связей, мы выбирали для каждого соединения по пять значений параметра решетки так: экспериментальное значение и значения, обеспечивающие на 5 и 10 % меньший и больший объем элементарной ячейки. Каждый раз определяли полную энергию электронной подсистемы. Оптимизированные параметры решетки, соответствующие минимуму полной энергии, приведены в табл. 1, а результаты расчетов — на рис. 2.

На втором этапе оптимизации найденный прежде объем элементарной решетки не изменялся, а ионы последовательно смещались из положений, соответствующих узлам идеальной решетки типа NaCl , и для каждой конфигурации определяли полную энергию системы. Для конфигураций с минимальной полной энергией значения смещения атома серы также пред-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные (эсп.) [4], рассчитанные по сумме ионных радиусов (СИР) и в результате оптимизации геометрии элементарной ячейки (ОПР) значения параметров кристаллической структуры соединений LiBiS_2 , NaBiS_2 , KBiS_2

Параметр		LiBiS_2	NaBiS_2	KBiS_2	Параметр	LiBiS_2	NaBiS_2	KBiS_2	
a , Å	эсп.	5,6	5,77	6,04	R_{M-S} , Å	эсп.	2,8	2,89	3,02
	СИР	5,457	5,73	6,07		СИР	2,6	2,86	3,22
	ОПР	5,657	5,769	5,965		ОПР	2,802	2,918	3,115
u_x/a	СИР	-0,0248	-0,00087	0,02893	$R_{\text{Bi}-S}$, Å	эсп.	2,8	2,89	3,02
	ОПР	-0,0047	0,00572	0,02133		СИР	2,87	2,87	2,87
						ОПР	2,855	2,852	2,861

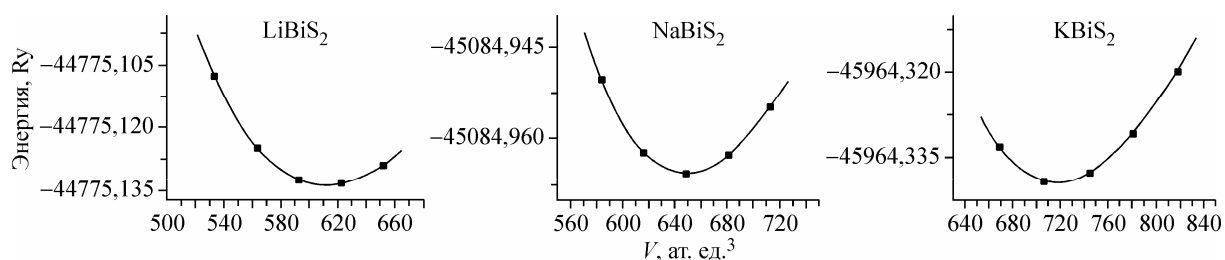


Рис. 2. Зависимость полной энергии от объема элементарной ячейки для соединений LiBiS_2 , NaBiS_2 и KBiS_2

ставлены в табл. 1. Видно, что параметр решетки LiBiS_2 , рассчитанный как сумма ионных радиусов (модель СИР), примерно на $0,04 \text{ \AA}$ меньше, а полученный в результате оптимизации геометрии (модель ОПР) примерно на $0,06 \text{ \AA}$ больше экспериментального значения. Рассчитанный в модели ОПР параметр решетки NaBiS_2 практически совпадает с экспериментальным значением, а в модели СИР по-прежнему на $0,04 \text{ \AA}$ меньше. Для KBiS_2 значение СИР уже на $0,03 \text{ \AA}$ больше, а значение ОПР на $0,04 \text{ \AA}$ меньше экспериментального. Искажение значений длин связей носит следующий характер (см. табл. 1): 1) для LiBiS_2 длина связи $\text{Li}^+ - \text{S}^{2-}$ меньше, чем длина связи $\text{Bi}^{3+} - \text{S}^{2-}$ как в модели СИР, так и в модели ОПР, на что указывают как разность значений $R_{\text{M-S}}$ и $R_{\text{Bi-S}}$, так и отрицательный знак параметра u_x/a , причем оптимизированное значение этого параметра более чем в 5 раз превышает значение, полученное по суммам ионных радиусов; 2) для NaBiS_2 длины связей $\text{Na}^+ - \text{S}^{2-}$ и $\text{Bi}^{3+} - \text{S}^{2-}$ различаются на $-0,01 \text{ \AA}$ в модели СИР и примерно на $0,07 \text{ \AA}$ в модели ОПР, т.е. расчеты по сумме ионных радиусов приводят к чуть большей длине связи Bi-S , тогда как оптимизация геометрии приводит к большей длине связи Na-S , и дает в 6 раз большее значение для параметра смещения аниона u_x/a ; 3) для KBiS_2 длина связи $\text{K}^+ - \text{S}^{2-}$ на $0,35 \text{ \AA}$, а в модели ОПР на $0,25 \text{ \AA}$ больше длины связи $\text{Bi}^{3+} - \text{S}^{2-}$, обе модели дают также наибольшее значение смещения u_x/a .

Зонная структура (рис. 3) и полные плотности электронных состояний (рис. 4) для разных моделей расчета отражают отмеченные выше различия в параметрах элементарных ячеек. ЭЭС моделей ЭПР и ОПР для LiBiS_2 практически повторяется, а в модели СИР кривые плотности состояний в целом смещаются в сторону меньших энергий, причем валентные состояния смещаются сильнее, чем свободные. Все три модели дают для NaBiS_2 ЭЭС, слабо отличающиеся друг от друга. Для KBiS_2 ЭЭС в валентной полосе и у дна полосы проводимости (на протяжении нескольких электронвольт) наиболее близка в моделях СИР и ОПР.

Оценка ширины запрещенной полосы E_g , проведенная по полной плотности состояний, показала, что расчеты для всех трех моделей, а именно, с экспериментальным значением параметра (ЭПР), со значением параметра решетки, рассчитанным по сумме ионных радиусов

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные (эксп.) и рассчитанные значения ширины запрещенных полос соединений LiBiS_2 , NaBiS_2 , KBiS_2 : с экспериментальным значением параметра решетки (ЭПР) и одинаковыми длинами связей (без рассогласования), с параметром и длинами связей, рассчитанными по ионным радиусам элементов соединений (СИР) и с их оптимизированными значениями (ОПР)

Соединение	E_g , эВ			
	эксп. [4]	ЭПР	СИР	ОПР
LiBiS_2	0,19	1,31	0,65	1,26
NaBiS_2	0,44	1,28	1,12	1,17
KBiS_2	0,9	1,22	0,68	0,95

(СИР) и с оптимизированным значением параметра решетки (ОПР) приводят к завышенным значениям E_g (табл. 2). Более того, ЭПР и ОПР модели дают уменьшенные значения E_g при переходе от LiBiS_2 к NaBiS_2 и далее к KBiS_2 , а в модели СИР E_g проходит через максимум для NaBiS_2 , тогда как эксперимент указывает на последовательное увеличение E_g в ряду $\text{LiBiS}_2 - \text{NaBiS}_2 - \text{KBiS}_2$.

Изменение формы XANES K-спектров поглощения серы и экспериментальные K-спектры поглощения серы для исследованных соединений представлены на рис. 5. Видно, что учет рассогласования

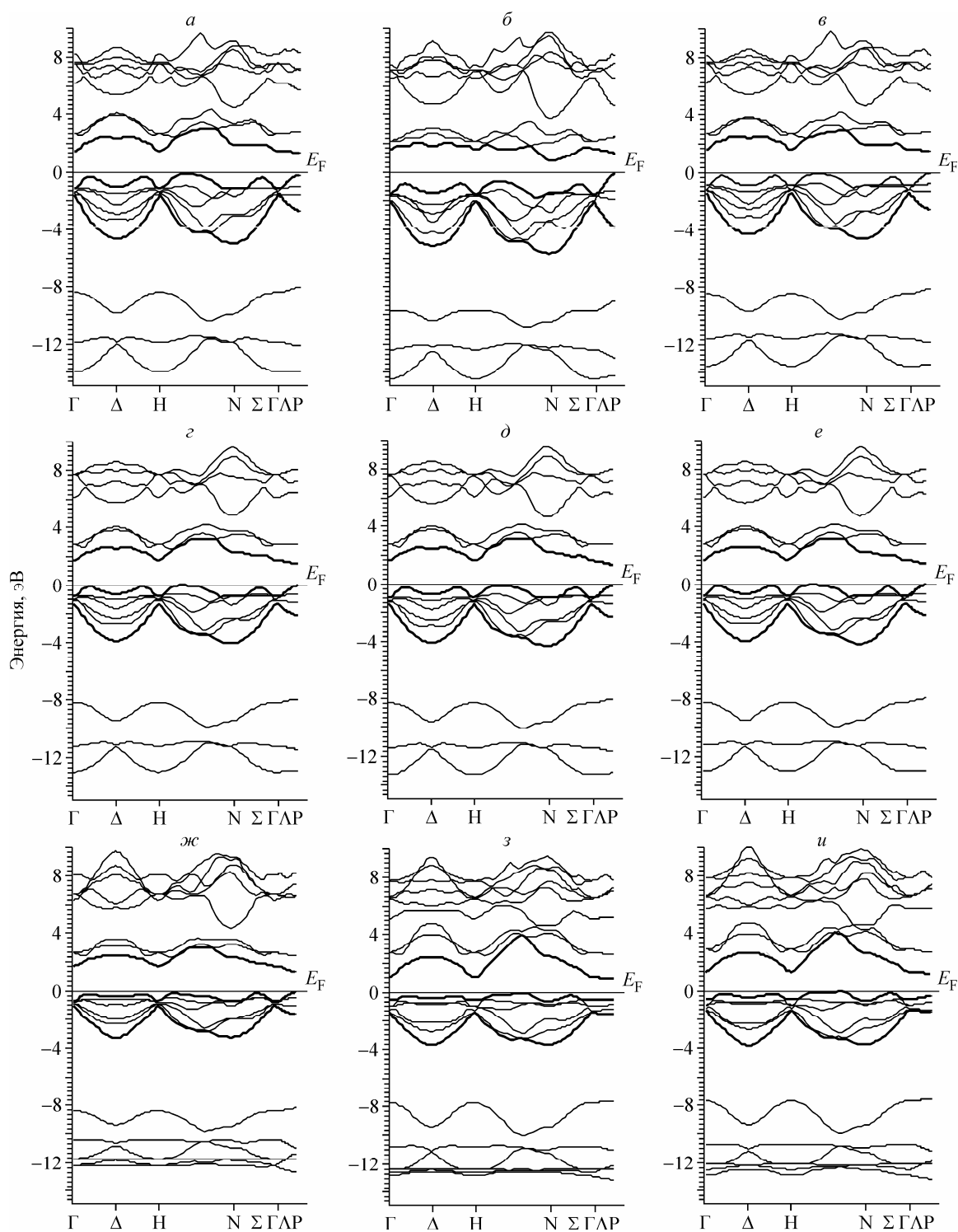


Рис. 3. Зонная структура соединений LiBiS_2 , NaBiS_2 и KBiS_2 : экспериментальное значение параметра решетки и одинаковые длины связей $M-S$ и $\text{Bi}-S$ в LiBiS_2 (а), NaBiS_2 (г), KBiS_2 (ж); параметры рассчитаны по суммам ионных радиусов LiBiS_2 (б), NaBiS_2 (д), KBiS_2 (з), оптимизированные параметры LiBiS_2 (в), NaBiS_2 (е), KBiS_2 (и)

длин связей серы с разными металлами приводит к изменению формы кривых и изменению положений основных максимумов. В целом, рассчитанные K -спектры поглощения серы демонстрируют те же тенденции, которые мы отмечали выше. Для LiBiS_2 на всем энергетическом

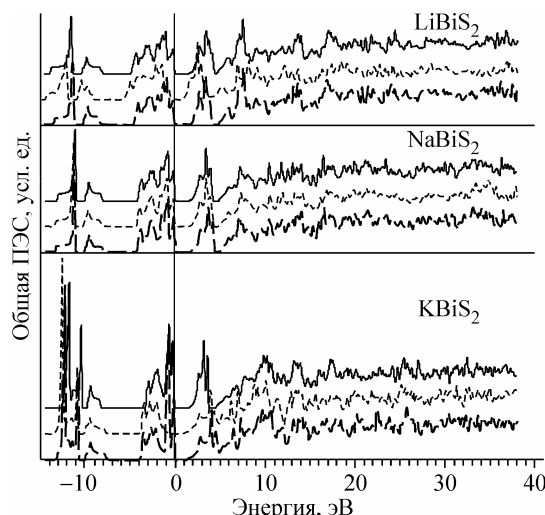


Рис. 4. Полные плотности электронных состояний в LiBiS_2 , NaBiS_2 и KBiS_2 .

Сплошные линии — экспериментальное значение параметра решетки и одинаковые длины связей М—S и Bi—S, пунктирные линии — параметры рассчитаны по суммам ионных радиусов, сплошные жирные линии — оптимизированные параметры

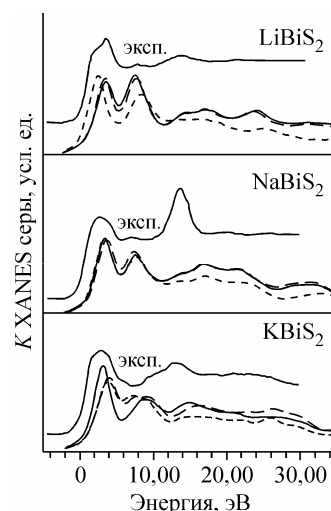


Рис. 5. Экспериментальные (exp.) и рассчитанные XANES K-спектры серы в LiBiS_2 , NaBiS_2 и KBiS_2 .

Сплошные линии — экспериментальное значение параметра решетки и одинаковые длины связей М—S и Bi—S, пунктирные линии — параметры рассчитаны по суммам ионных радиусов, сплошные жирные линии — оптимизированные параметры

диапазоне наиболее близки по форме кривые, полученные в расчетах по ЭПР и ОПР, для NaBiS_2 в области энергий до 11 эВ от края все кривые близки по форме, а кривые СИР и ЭПР практически совпадают, в области выше 11 эВ от края поглощения совпадают ОПР- и СИР-кривые, для KBiS_2 кривые СИР и ОПР близки в области от края до 7 эВ, а далее не совпадают все три кривые. Наконец, никакие расчеты не позволяют получить максимум, расположенный на экспериментальных K-спектрах серы на 12 эВ выше края поглощения, наиболее яркий для NaBiS_2 . Мы полагаем, что этот максимум отражает факт наличия в исследованных порошках сульфатов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 , ввиду их хранения в воздушной среде.

ВЫВОДЫ

Различия в электронной энергетической структуре изученных соединений, особенно для NaBiS_2 , в двух моделях, — использующей сумму ионных радиусов элементов и полученной в результате оптимизации геометрии элементарной ячейки, — невелики. Это позволяет в приближенных расчетах в сложных моделях с несимметричным окружением аниона учитывать разупорядочение в расположении ионов висмута и ионов щелочного металла в катионной подрешетке соединений, используя подход Полинга, т.е. определяя длины связей как сумму радиусов соответствующих ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glemser O., Filcek M.Z. // Anorg. Allg. Chem. — 1955. — **279**. — S. 321.
2. Gattow G., Zemann J.Z. // Ibid. — S. 324.
3. Voroshilov Y.V., Peresh E.Y., Golovei M.I. // Inorg. Mater. — 1972. — **8**. — P. 777.
4. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системе $\text{A}^{\text{I}}-\text{B}^{\text{V}}-\text{C}^{\text{VI}}$. — М.: Наука, 1982.
5. McCarthy T.J., Ngeyi S.-P., Liao J.-H. et al. // Chem. Mater. — 1993. — **5**. — P. 331.
6. McCarthy T.J., Tanzer T.A., Kanatzidis M.G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1995. — **117**. — P. 1294.
7. Kanatzidis M.G., McCarthy T.J., Tanzer T.A. et al. // Chem. Mater. — 1996. — **8**. — P. 1465.
8. Габрельян Б.В., Лаврентьев А.А., Никифоров И.Я., Соболев В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. — 2005. — **69**, № 4. — С. 582.
9. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. — 1976. — **A32**. — P. 751.
10. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. WIEN2k, an augmented plane wave + local orbital program for calculating crystal properties. — Austria, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.