

УДК 544.225.2

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ  
В КРИСТАЛЛАХ  $\text{Li}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}$** **Ю.М. Басалаев, М.В. Стародубцева***Кемеровский государственный университет, Россия*

E-mail: ymbas@mail.ru

*Статья поступила 10 ноября 2014 г.*

Из первых принципов с использованием теории функционала плотности и метода подрешеток вычислены полная, разностная и деформационная электронные плотности для кристаллов  $\text{LiBX}$  ( $\text{B} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$ ;  $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) со структурой сфалерита. Выявлены природа и особенности формирования химической связи, обусловленные изменением химического состава. Слабая связь ионов  $\text{Li}^+$  с анионами  $\text{X}$  обеспечивает возможность их перемещения в пространстве между кристаллообразующими тетраэдрическими группами  $(\text{BX})^-$ . Установлено, что связи  $\text{Ca}-\text{X}$  являются преимущественно ионными, а в ряде кристаллов прослеживается ионно-ковалентная связь  $\text{Li}-\text{B}$ .

DOI: 10.15372/JSC20150602

**Ключевые слова:** функционал плотности, метод подрешеток, сфалерит, полухейслеровское соединение, разностная плотность, деформационная плотность.

**ВВЕДЕНИЕ**

Соединения полухейслеровского типа с химической формулой  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}$  (где катион  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ; катион  $\text{B} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$ ; анион  $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) представляют практический интерес как перспективные материалы, обладающие минимальной потерей энергии, что делает их пригодными для использования, например, в солнечных элементах [1]. Среди соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}$  в настоящее время наиболее востребованы  $\text{Li}$ -содержащие кристаллы, которые сочетают в себе радиационную устойчивость, ионную проводимость и полупроводниковые свойства, благодаря чему служат рабочим материалом в системах, предназначенных для обнаружения и поглощения излучения [2].

Свойства твердых тел во многом определяются их электронным строением, что предполагает изучение их зонного спектра, плотности состояний и распределения электронной плотности. Первый расчет зонной структуры соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}$  был выполнен для кристалла  $\text{LiZnP}$  [3], который рассматривался как аналог гипотетического соединения со структурой сфалерита  $(\text{ZnP})^-$ , заполненного ионами лития. Затем была вычислена зонная структура соединений  $\text{LiZnN}$  [4] и  $\text{LiZnAs}$  [5]. Расчеты [3–5] показали правомочность исследования соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}$  как аналогов бинарных соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{X}^{\text{V}}$  со структурой сфалерита. В этих работах одним из основных аргументов подобного моделирования стало сравнение карт распределения плотности заряда валентных электронов тройных соединений  $\text{LiZnP}$  с их изоэлектронными аналогами  $\text{GaP}$  и  $\text{Si}$  [3], а  $\text{LiZnAs}$  — с  $\text{GaAs}$  [5]. Авторы [5] изучили стабильность возможных упорядоченных фаз соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}$  на примере  $\text{LiZnAs}$ , получили карты разностной плотности распределения заряда валентных электронов  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\text{LiZnAs}) - \rho(\text{GaAs})$  и теоретически ус-

тановили, что соединение LiZnAs наполовину ионный, наполовину ковалентный тетраэдрический полупроводник, у которого связь Li—As является ионной, а связь Zn—As — преимущественно ковалентной. Экспериментальное подтверждение данной теоретической модели получено в работах [6—12], где были изучены свойства различных полухейслеровских соединений типа  $A^I B^II X^V$ . В частности, в этих работах была определена оптическая ширина запрещенной зоны, измерены рентгеновские, фотолуминесцентные и КР спектры для Li-содержащих соединений типа I—II—V, среди которых были исследованы два изокатионных ряда: LiMgX и LiZnX (где X = N, P, As).

В последнее время появились работы обобщающего характера [1, 2, 13], где разными авторами с использованием *ab initio* методов вычислены и систематизированы значения ширины запрещенной зоны и параметров кристаллической решетки, например, для 96 полухейслеровских соединений типа I—II—V и I—III—IV [13]. Анализ данных позволил авторам работ [1, 2] по величине ширины запрещенной зоны определить перспективы применения тройных полухейслеровских соединений в оптоэлектронике.

Электронное строение Ca-содержащих соединений LiCaX (X = N, P, As) было изучено нами в работах [14—16] в рамках локального приближения теории функционала плотности (DFT—LDA) с использованием программного кода PWscf [17]. Основные особенности изменения зонной структуры и плотности состояний в арсенидах LiBAs [14], фосфидах LiBP [15], нитридах LiBN [16] (B = Mg, Ca, Zn) и химической связи в изоэлектронном ряду LiMgX → LiCaX → LiZnX [16], обусловленные замещением катионов Mg → Ca → Zn и анионов N → P → As, обобщены в работе [16]. Они согласуются с экспериментальными данными [6—12] и результатами *ab initio* расчетов других авторов [1—5, 13].

В настоящей работе представлены результаты первопринципных расчетов, выполненных с использованием метода подрешеток [18—20] и программного кода PWscf [17], для изучения полной  $\rho(\mathbf{r})$  и разностной  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  электронной плотности распределения заряда валентных электронов девяти соединениях LiBX (B = Mg, Ca, Zn; X = N, P, As) со структурой подобной сфалериту. Также проведен расчет с использованием программного кода CRYSTAL09 [21] и построены карты распределения деформационной электронной плотности  $\Delta\rho^d(\mathbf{r})$ , которые удачно дополняют расчеты  $\rho(\mathbf{r})$  и  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  и дают наглядное представление о влиянии изменения химического состава на изменение химической связи при замещении атомов в рядах Mg → Ca → Zn и N → P → As.

#### МЕТОДЫ И ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТА

Вычисление полной  $\rho(\mathbf{r})$ , разностной  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  и деформационной  $\Delta\rho^d(\mathbf{r})$  электронной плотности исследуемых соединений LiBX и их подрешеток (Li, B, X) осуществляли в рамках теории функционала плотности DFT (density functional theory), составляющей основу программных кодов PWscf [17] и CRYSTAL09 [21]. В обоих кодах применяли локальное LDA (local density approximation) и объемно-градиентное приближение GGA (generalized gradient approximation). Расчет показал, что замена приближения LDA на GGA практически не изменяет топологию карт распределения заряда валентных электронов, чего нельзя сказать о выборе базиса для атомов образующих соединение. Для единообразия в коде PWscf использовали сохраняющие норму атомные псевдопотенциалы: Li.pz-n-vbc, Mg.pz-n-vbc, Ca.pz-n-vbc, Zn.pz-van\_ak, N.pz-vbc, P.pz-bhs, As.pz-bhs. В вычислениях с помощью пакета CRYSTAL09 был использован стандартный расширенный валентно-расщепленный базис контрактированных гауссовых орбиталей TZVP (Triple-Zeta Valence). Обрыв кинетической энергии осуществляли при 40 Ry, что обеспечивает сходимость по полной энергии не хуже  $10^{-3}$  эВ/атом. Интегрирование по зоне Бриллюэна вели методом специальных точек на сетке Монкхорста—Пака  $4 \times 4 \times 4$  [21].

Кристаллы LiBX рассматривались как гипотетические отрицательно заряженные бинарные кристаллы  $(BX)^-$  с решеткой сфалерита (пространственная группа симметрии  $F-43m$ ), частично заполненные положительно заряженными ионами  $Li^+$ . Кристаллическая ячейка содержит 3 атома

Параметры кристаллической решетки LiBX ( $a$ , Å)

B	Mg [2]	Mg [наш расчет]	Ca [2]	Ca [наш расчет]	Zn [2]	Zn [наш расчет]
LiBN	4,99	4,93	5,57	6,08	4,93	4,82
LiBP	6,00	5,91	6,51	6,85	5,77	5,59
LiBAs	6,18	6,09	—	6,51	5,68	5,83

(одна формульная единица) и соответственно 3 подрешетки. Атомы в элементарной ячейке занимают следующие позиции: Li = (0,5, 0,5, 0,5), B = (0, 0, 0) и X = (0,25, 0,25, 0,25), выраженные в единицах постоянной решетки  $a$ . Такое расположение атомов позволяет рассматривать кристаллическую решетку полухейслеровских соединений не только как аналог сфалерита, но и как аналог соединений со структурой типа NaCl [22].

Необходимые для расчетов экспериментальные значения постоянных решетки  $a$ , представленные в таблице, были взяты из работы [2], а для кристалла LiCaAs значение  $a$  было вычислено с помощью атомных ковалентных радиусов элементов, входящих в состав соединения. Для всех исследуемых кристаллов проведена стандартная процедура оптимизации геометрии, в результате чего получены равновесные параметры кристаллической решетки  $a$ , значения которых приведены в таблице.

Используемый в работе метод подрешеток успешно применялся ранее к исследованию больших групп кристаллов с преимущественно ионным, ионно-молекулярным и ионно-ковалентным типом химической связи [18—20]. Суть метода заключается в том, что кристалл представляется как совокупность вложенных друг в друга подрешеток. В подрешетку включаются нейтральные и эквивалентные с точки зрения симметрии атомы. При этом структурные параметры подрешеточных систем задаются в соответствии с реальным кристаллическим строением.

Вычисленная валентная плотность каждой подрешетки содержит в себе эффекты гибридизации между одинаковыми атомами данного сорта с учетом дальнего действия и кристаллического типа подрешетки. Учет дальнего действия приводит к тому, что в подрешетках, состоящих из одинаковых атомов, организуется химическая связь по типу ковалентной путем передачи заряда с позиций нейтральных атомов в междоузельное пространство подрешетки. Из соображений симметрии ясно, что максимумы плотности заряда в междоузельном пространстве организуются в ту же самую подрешетку (или несколько подрешеток) Бравэ, что и исходная. Количество подрешеток из максимумов плотности заряда в междоузельном пространстве определяется симметрией валентных и виртуальных атомных функций, принимающих участие в химической связи. Затем вычисляется самосогласованная валентная плотность всего кристалла и для учета эффектов гибридизации между подрешетками вводится разностная плотность, полученная как результат вычитания из кристаллической электронной плотности суммы плотностей подрешеток:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{crist}}(\mathbf{r}) - \sum_n \rho_n^{\text{sub}}(\mathbf{r}).$$

Из условия нормировки электронных плотностей на число электронов следует, что интеграл от разностной плотности по элементарной ячейке равен нулю, и следовательно, карты разностной плотности будут содержать области как положительных, так и отрицательных значений, что и дает наглядное представление о перераспределении заряда между подрешетками, обеспечивающее химическую связь в кристалле.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Результаты расчетов электронной плотности исследуемых кристаллов LiBX (B = Mg, Ca, Zn; X = N, P, As) с использованием метода подрешеток во многом подобны. В качестве примера на рис. 1 приведены карты распределения плотности заряда валентных электронов для кристалла LiZnN, его подрешеток Li, Zn, N, а также разностная плотность  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ , построенные для

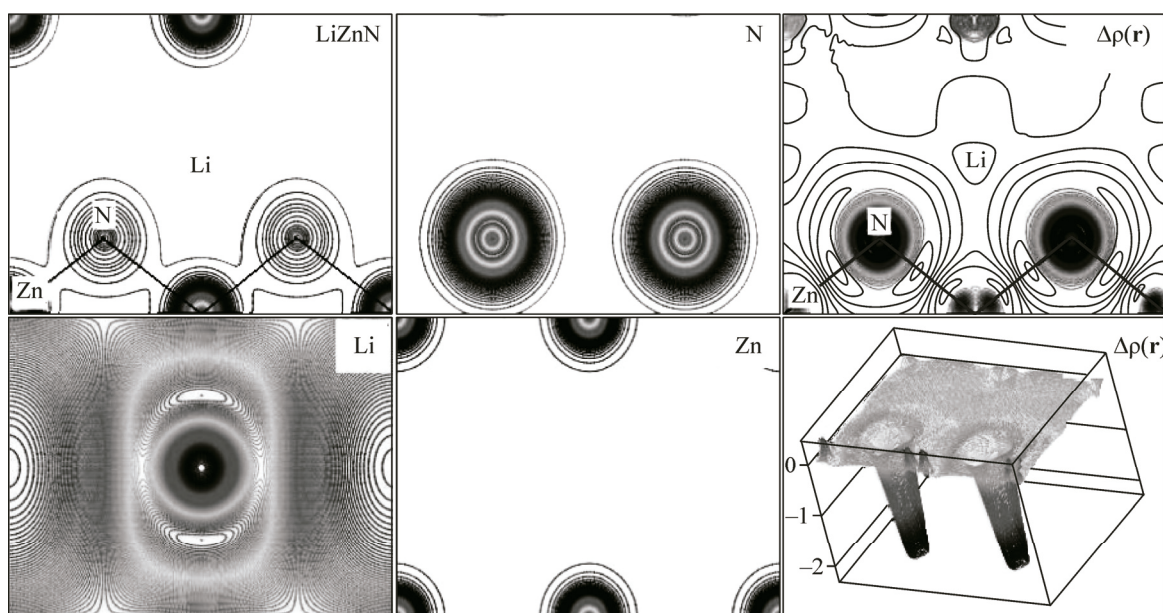


Рис. 1. Распределение заряда валентных электронов в кристалле LiZnN, его подрешетках Li, Zn, N и разностная плотность  $\Delta\rho(\mathbf{r})$

плоскости, содержащей атомы разного сорта. Данный рисунок дает наглядное представление об участии атомов Li, Zn, N и их подрешеток в формировании химической связи в кристалле LiZnN. В подрешетках атомов Zn и N распределение  $\rho(\mathbf{r})$  имеет вид, характерный для ионной связи, тогда как в подрешетке из атомов Li наблюдается распределение электронной плотности, типичное для металлической связи с элементами ионной составляющей. Эффекты гибридизации между атомами одного сорта, обусловленные дальним действием, в большей степени заметны на картах  $\rho(\mathbf{r})$  подрешеток Mg и Ca (рис. 2), что свидетельствует о наличии не только ионной, но и металлической составляющей химической связи.

Как видно из карт полной  $\rho(\mathbf{r})$  и разностной  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  плотности распределения заряда валентных электронов в кристалле LiZnN (см. рис. 1), связь Zn—N имеет характерную для их бинарных аналогов  $A^{III}X^V$  со структурой сфалерита зигзагообразную форму и является кристаллообразующей. На карте  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  видны замкнутые контуры, расположенные поперек линии связи Zn—N и смещенные от ее центра в направлении аниона (N), что свидетельствует о наличии полярной ковалентной связи. Атомы лития размещены в своей подрешетке (см. рис. 1) и образуют слабую ионную связь с подрешетками анионов и катионов, которые сгруппированы в бинарную систему  $(ZnN)^-$ . Установлено, что связь Zn—X является ионно-ковалентной и закономерно ослабевает в изокатионном ряду LiZnX по мере увеличения атомного номера аниона X:  $N \rightarrow P \rightarrow As$ .

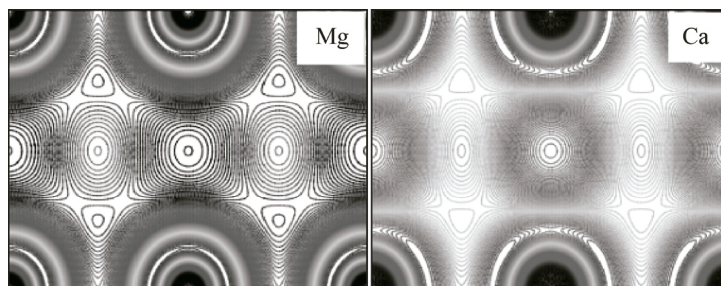


Рис. 2. Распределение заряда валентных электронов в катионных подрешетках Mg и Ca кристаллов LiBX (B = Mg, Ca; X = N, P, As)



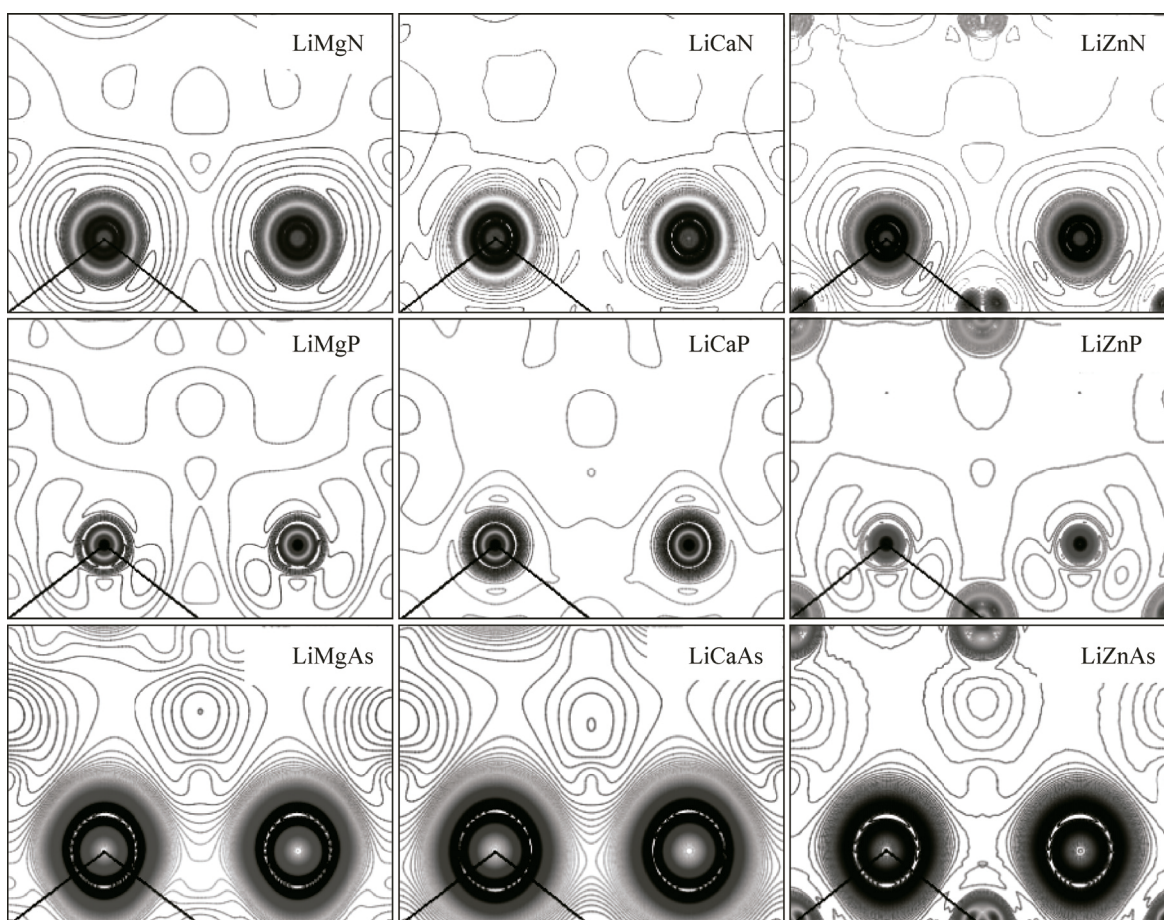


Рис. 3. Разностная электронная плотность кристаллов LiBX

Анализ карт распределения разностной электронной плотности  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  исследуемых кристаллов LiBX (рис. 3), позволяет также сделать вывод, что природа кристаллообразующей связи В—Х зависит от природы атомов Mg, Ca и Zn. При замещении  $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$  связь В—Х становится менее ковалентной, тогда как замещение  $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn}$  приводит к усилению ковалентной составляющей связи, что обусловлено наличием  $d$ -состояний у атомов Zn, которые гибридизуются с  $p$ -состояниями аниона. Поляризацию  $d$ -состояний цинка можно увидеть на картах разностной электронной плотности в виде максимумов  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ , расположенных вблизи атомов Zn и смещенных по направлению к аниону (см. рис. 3), которые имеют форму острых пиков и хорошо заметны на рис. 1 в объемном изображении  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ .

#### ДЕФОРМАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ

Особенности участия каждого атома в образовании химической связи в кристалле позволяют установить деформационную плотность, вычисление которой является стандартной процедурой в пакете CRYSTAL09. Суть вычисления деформационной плотности  $\Delta\rho^d(\mathbf{r})$ , в принципе, подобна вычислению разностной плотности  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ . Отличие состоит в том, что из электронной плотности кристалла вычитается не плотность гибридизованных атомных подрешеток, а электронная плотность свободных атомов, входящих в его состав. Вычисленная таким образом деформационная плотность  $\Delta\rho^d(\mathbf{r})$  кристаллов показывает перераспределение электронной плотности при образовании кристалла из свободных атомов. Деформационная плотность может принимать как положительные, так и отрицательные значения, что позволяет определить об-

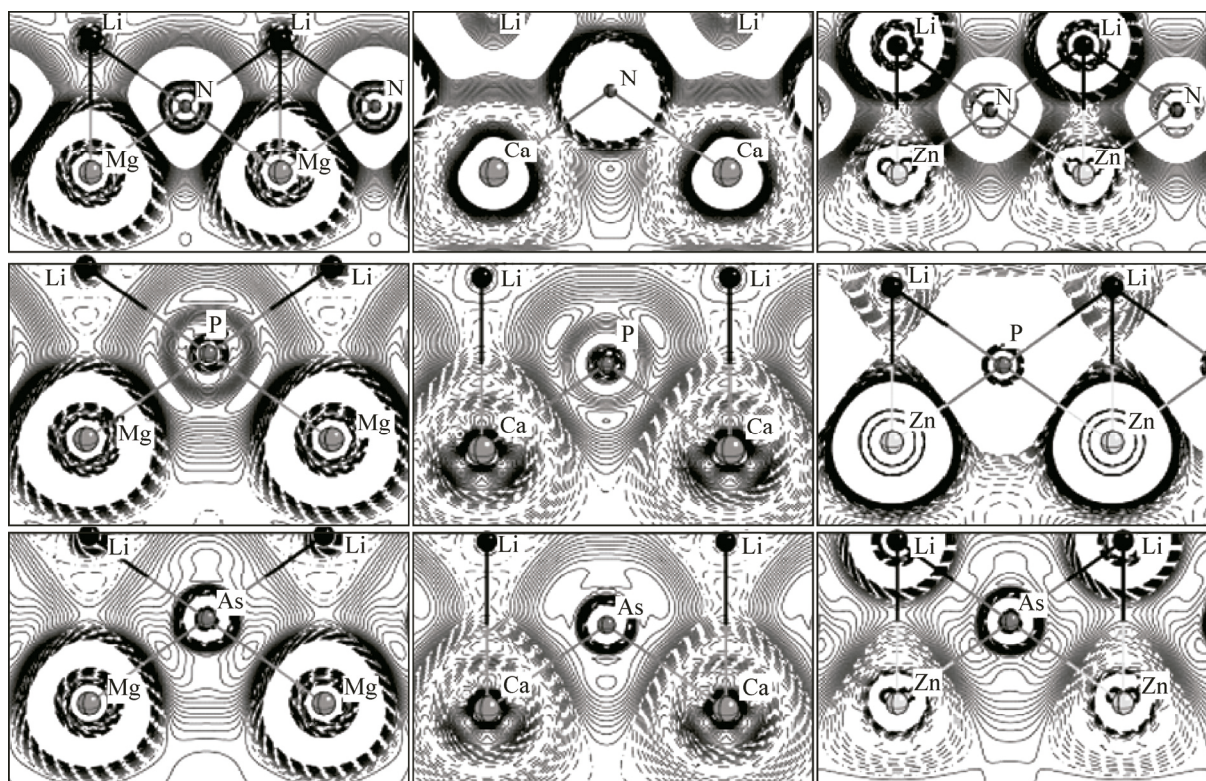


Рис. 4. Деформационная плотность кристаллов LiBX

ласти избыточной электронной плотности, отвечающей, как правило, за образование химической связи.

На рис. 4 представлены карты вычисленной деформационной плотности для девяти исследуемых кристаллов LiBX. Отрицательные области  $\Delta\rho^d(\mathbf{r})$  обозначены на рисунке штриховой линией, нулевые — штрих-пунктирной линией, положительные — сплошной линией.

Карты деформационной плотности на рис. 4 позволяют проследить особенности изменения природы химической связи в группах изокатионных кристаллов LiMgX, LiCaX, LiZnX в зависимости от смены анионов  $N \rightarrow P \rightarrow As$ , а также в соответствующих изоанионных рядах, где изменения обусловлены заменой атомов  $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Zn$ .

Расчеты деформационной плотности  $\Delta\rho^d(\mathbf{r})$  подтверждают основные выводы об особенностях химической связи в кристаллах LiBX, полученные при анализе разностной плотности  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ . В то же время для связи Li—X, которая является преимущественно ионной, в кристаллах LiCaP четко видны, а в LiCaAs прослеживаются признаки ковалентной связи в виде локализованных максимумов в направлении Li—P и Li—As соответственно. Кроме того, расчет показал (см. рис. 4) наличие слабой ковалентной связи между атомом Li и катионами Mg, Ca, Zn.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первопринципные расчеты полной, разностной и деформационной электронных плотностей девяти полухейслеровских кристаллов LiBX со структурой сфалерита показали, что химическая связь между элементами второй (Mg, Ca, Zn) и пятой (N, P, As) групп имеет ионно-ковалентную природу и в целом определяет структуру кристалла и его устойчивость. Исключения составляют Ca-содержащие кристаллы, в которых связи Ca—X являются преимущественно ионными, что должно проявляться на практике в неустойчивости и быстром разложении этих кристаллов. В шести кристаллах из девяти прослеживается дополнительная связь между литием и катионами сорта B, в частности, во всех соединениях, содержащих атомы Zn. Установлено, что ионы  $Li^+$  слабо связаны со сфалеритоподобным каркасом  $(BX)^-$ .



В целом, полученные нами результаты для группы кристаллов LiBX хорошо согласуются с результатами других авторов для LiZnP [ 3 ] и LiZnAs [ 5 ], но опираются на более корректные модели разностной и деформационной плотности распределения заряда валентных электронов, что в совокупности позволяет обнаруживать более тонкие аспекты взаимодействия между отдельными атомами и их подрешетками при образовании кристаллов.

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. *Wood D.M., Zunger A., de Groot R.* // Phys. Rev. B. – 1985. – **31**, N 4. – P. 2570.
4. *Carlsson E., Zunger A., Wood D.M.* // Phys. Rev. B. – 1985. – **32**, N 2. – P. 1386.
5. *Wei S.-H., Zunger A.* // Phys. Rev. Lett. – 1986. – **56**, N 5. – P. 528.
6. *Kuriyama K., Katoh T.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 12. – P. 7140.
7. *Kuriyama K., Tomoharu K., Tanaka T.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**, N 7. – P. 4511.
8. *Kuriyama K., Kato T., Kawada K.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**, N 16. – P. 11452.
9. *Kuriyama K., Kushida K., Taguchi R.* // Solid State Comm. – 1998. – **108**, N 7. – P. 429.
10. *Kuriyama K., Taguchi R., Kushida K., Ushiyama K.* // J. Cryst. Growth. – 1999. – **198-199**, N 1. – P. 802.
11. *Kuriyama K., Ishikawa T., Kushida K.* // Phys. Rev. B. – 2005. – **72**, N 23. – P. 233201.
12. *Kuriyama K., Yamashita Y., Ishikawa T., Kushida K.* // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**, N 23. – P. 233204.
13. *Kacimi S., Mehnane H., Zaoui A.* // J. Alloys and Compounds. – 2014. – **587**, N 2. – P. 451.
14. *Стародубцева М.В., Басалаев Ю.М.* // Фунд. пробл. совр. матер. – 2012. – **9**, № 3. – С. 349.
15. *Стародубцева М.В., Басалаев Ю.М.* Сб. докл. Междунар. науч. конф. "Актуальные проблемы физики твердого тела". – Минск, 2013. – **2**. – С. 159.
16. *Басалаев Ю.М., Стародубцева М.В.* // Изв. вузов. Физика. – 2014. – **57**, № 1. – С. 124.
17. *Dovesi R. et al.* // Zeit. Kristallogr. – 2005. – **220**, N 5-6. – P. 571.
18. *Басалаев Ю.М., Поплавной А.С.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1232.
19. *Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 860.
20. *Басалаев Ю.М., Журавлев Ю.Н., Кособуцкий А.В., Поплавной А.С.* // Физика твердого тела. – 2004. – **46**, № 5. – С. 826.
21. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**, N 12. – P. 5188.
22. *Casper F. et al.* // Semicond. Sci. Technol. – 2012. – **27**, N 6. – P. 063001.