

УДК 541.6:541.9:548.713.022.723

**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТРОЙНЫХ ИЗОСТРУКТУРНЫХ  
Li-СОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ**

© 2007 Ю.М. Басалаев\*, Ю.Н. Журавлев, Е.Б. Китова, А.С. Поплавной

*Кемеровский государственный университет**Статья поступила 5 марта 2007 г.*

Впервые выполнены первопринципные вычисления электронного строения для халькогенидов  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiInTe}_2$  и  $\text{LiInSe}_2$  со структурой халькопирита. Исследованы особенности формирования химической связи, построены карты распределения электронной плотности кристаллов, их подрешеток и разностных плотностей. Установлено, что основную информацию о химической связи в кристаллах содержит разностная плотность. Химическая связь в халькогенидах имеет донорно-акцепторную природу.

**Ключевые слова:** подрешетка, разностная плотность, функционал локальной плотности, халькопирит, халькогенид, химическая связь, электронная плотность.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время продолжается поиск новых материалов с широким диапазоном прозрачности для применения в нелинейной оптике. К числу таких материалов относятся тройные халькогениды  $\text{LiB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  ( $\text{B} = \text{Al, In, Ga}$ ,  $\text{C} = \text{S, Se, Te}$ ), которые по своим оптическим свойствам не уступают, а по отдельным параметрам превосходят тройные соединения  $\text{ABC}_2$ , имеющие структуру халькопирита и являющиеся их изоэлектронными аналогами.

Среди соединений  $\text{LiBC}_2$ , кристаллизующихся в структуру халькопирита, первоначально были синтезированы кристаллы  $\text{LiInTe}_2$  (LIT) [1, 2]. Кристаллографические данные LIT получены в работах [1, 2] и находятся в удовлетворительном согласии между собой. Авторам [1] удалось получить устойчивые и химически чистые соединения LIT, которые кристаллизовались в структуру халькопирита (пространственная группа  $D_{2d}^{12}$ ) с параметрами решетки  $a = 6,419(2)$  и  $c = 12,486(3)$  Å. Анализ полиморфных превращений показал [1], что данная структура сохраняется вплоть до температуры плавления ( $935 \pm 5$ ) К. Характерное для структуры халькопирита смещение анионов представлено в работе [2], где посредством рентгеноструктурного анализа для атома Te установлены координаты (0,2441, 0,2500, 0,1250) в единицах  $a$  и  $c$ .

Наиболее изученными среди рассматриваемых халькогенидов являются соединения  $\text{LiInSe}_2$  (LISE), которые при комнатной температуре и атмосферном давлении кристаллизуются в структуру  $\beta\text{-NaFeO}_2$  (пространственная группа  $C_{2v}^9$ ) [3, 4]. При давлении 4,2 ГПа LISe трансформируются из орторомбической структуры (типа  $\beta\text{-NaFeO}_2$ ) к кубической (типа NaCl). При комнатной температуре фаза NaCl метастабильна в интервале от атмосферного давления до 25 ГПа. Тепловой отжиг фазы NaCl при 210—230 °С и давлении более 1,5 ГПа приводит к упорядочиванию катионов и переходу к ромбоэдрической структуре типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Отжиг в интервале температур 210—230 °С при давлении ниже 1 ГПа приводит к фазовому переходу от

\* E-mail: ymbas@kemsu.ru

метастабильной типа  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  или  $\text{NaCl}$  фазы к халькопиритной фазе. Спектры отражения показывают, что фазы высокого давления являются неметаллическими.

О возможности существования тетрагональных кристаллов  $\text{LiGaTe}_2$  (LGT) впервые упоминалось в работах [ 2, 5 ]. Авторы [ 2 ], исследуя кристаллическую структуру LIT, определили его симметрию и предсказали для LGT аналогичную структуру. Монокристаллы LGT высокого качества были предварительно синтезированы из компонентов Li, Ga, Te и затем выращены методом Бриджмена—Стокбаргера лишь недавно [ 6 ]. Рентгеноструктурный анализ этих образцов при комнатной температуре позволил установить параметры решетки:  $a = 6,3295(6)$ ,  $c = 11,682(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 468,0(1) \text{ \AA}^3$  и  $Z = 4$ , а также координату аниона  $x(\text{Te}) = 0,2666(1)$ , которая характеризует смещение атомов Te из узлов ГЦК решетки. Фундаментальный край поглощения был измерен при 11 различных температурах в интервале от 80 до 325 К. Из этих измерений для комнатной температуры было получено значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 2,41 \text{ эВ}$  [ 6 ].

Как видно из вышеприведенного обзора, рассматриваемые соединения мало изучены как экспериментально, так и теоретически. Целью настоящей работы является исследование особенностей формирования химической связи соединений LGT, LIT и LISe, кристаллизующихся в структуру халькопирита. Для этого в рамках теории функционала локальной электронной плотности выполнены первопринципные вычисления зонной структуры и плотности распределения заряда валентных электронов.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Вычисления электронного строения соединений LGT, LIT и LISe из первых принципов выполнены на основе формализма функционала локальной электронной плотности с использованием VNS-псевдопотенциалов. Базис из псевдоатомных локализованных  $sp^3d^5$ -орбиталей разлагали в ряд по плоским волнам. Для вычисления зонной структуры, плотности состояний и распределения электронной плотности использовали традиционную методику, подробно изложенную в [ 7 ]. Сходимость вычислений по полной энергии обеспечивали при этом не хуже 0,001 ат. ед.

Первопринципные расчеты в сочетании с методом подрешеток, развитым в [ 8 ] для ионных и ионно-молекулярных кристаллов, позволяют рассмотреть и наглядно представить роль подрешеток в процессах формирования химических связей в соединении. Идея метода заключается в том, что кристалл представляется как совокупность отдельных подрешеток. Каждая подрешетка включает в себя атомы, связанные между собой элементами пространственной группы симметрии кристалла. Процедура проведения самосогласованных вычислений электронной структуры единообразна как для всего кристалла, так и для каждой из составляющих его подрешеток. 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 ус-

ловия 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 о механизме образования химической связи в кристаллах на языке участия каждой подрешетки в этом процессе.

#### ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Энергетические спектры халькогенидов LGT, LIT и LISe вычисляли в точках высокой симметрии и вдоль соединяющих их линий. Как показали вычисления, валентная зона LGT, LIT и LISe состоит из трех разрешенных энергетических полос, что качественно согласуется с валентной зоной типичных представителей кристаллов семейства халькопирита.

Для выяснения природы кристаллических орбиталей (КО), входящих в состав валентной полосы соединений LGT, LIT и LISe, была выполнена оценка вкладов для точки  $\Gamma$  атомных орбиталей (АО) в соответствующие КО. Установлено, что нижняя связка валентных зон во всех соединениях на 95 % состоит из  $s$ -состояний атомов аниона (Te или Se). Вторая связка формируется преимущественно из  $s$ -состояний атомов третьей группы (Ga ~75 % в LGT, In ~78 % в LIT и ~76 % в LISe). Вклад АО в верхнюю связку валентных зон LGT, LIT и LISe обусловлен в основном  $p$ -состояниями атомов аниона (Se до 76 % или Te до 76 % в LIT и ~ 61 % в LGT).

Из теоретико-группового анализа известно, что вершина валентной зоны (ВВЗ) в кристаллах с решеткой халькопирита происходит из уровня  $\Gamma_{15}$  сфалерита, который в халькопирите под влиянием одноосной деформации расщепляется на однократный уровень с симметрией  $\Gamma_4$  и двукратный уровень с симметрией  $\Gamma_5$ . В рассматриваемых халькогенидах ВВЗ соответствует уровень энергии с симметрией  $\Gamma_5$ , а не  $\Gamma_4$ , как в большинстве тройных соединений семейства халькопирита. Такая инверсия уровней дает отрицательное значение для кристаллического расщепления и влияет на физико-химические свойства соединений  $\text{LiBC}_2$ . Кроме того, из результатов расчетов энергетического спектра халькогенидов следует, что LIT и LISe являются непрямозонными, поскольку в зоне проводимости (ЗП) имеются минимумы, расположенные в точке  $T$ , а в точке  $\Gamma$  реализуется локальный минимум со значением, расположенным выше на 0,2 эВ относительно глобального минимума. С другой стороны, соединение LGT является прямозонным с дном ЗП, расположенным в точке  $\Gamma$ , а ближайший локальный минимум ЗП находится в точке  $T$  на удалении ~0,2 эВ.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Особенности, обнаруженные в зонных спектрах, обусловлены химическим составом соединений LGT, LIT, LISe. Результаты первопринципных самосогласованных расчетов кристаллической и подрешеточных плотностей для соединения LIT (в качестве примера) приведены на рис. 1. Расчеты выполнены в плоскости  $(1\bar{1}0)$ , которая содержит атомы разного сорта. На карте распределения кристаллической плотности даны значения длин связей Li—Te, In—Te. Соотношение длин связей А—С и В—С в соединениях  $\text{ABC}_2$  со структурой халькопирита характеризует степень ионности, обусловленной различием между катионами. Катионы Li по своим свойствам отличаются от катионов Ga и In, притом что максимальное отличие длин связей для соединений LGT, LIT и LISe не превышает 6 %. По этой причине стехиометрические кристаллы LGT, LIT и LISe должны быть достаточно устойчивыми.

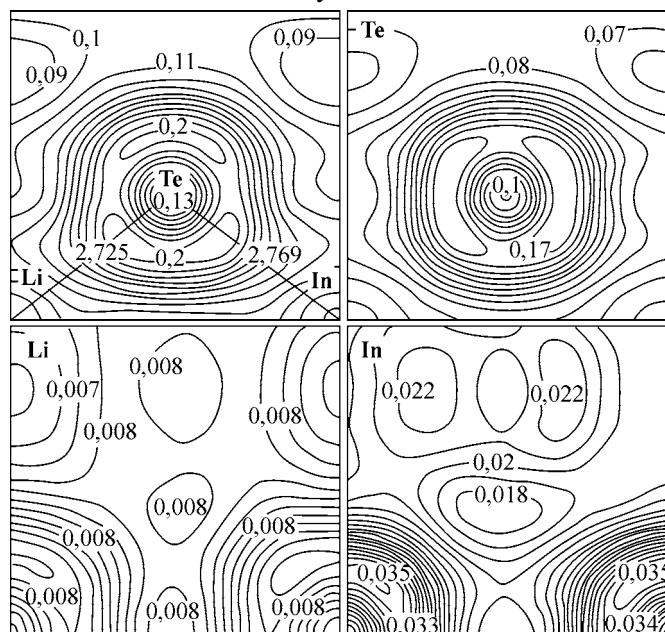


Рис. 1. Распределение электронной плотности в кристаллах LIT и его подрешетках в ед.  $e/\text{\AA}^3$

Распределение заряда в подрешетке Li является равномерным по всей ячейке со средней величиной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , равной  $\sim 0,008$  для теллуридов и  $\sim 0,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$  для селенида. В подрешетках Ga и In основной заряд сосредоточен на самих атомах, между которыми расположены достаточно глубокие минимумы. Почти такой же заряд атомы Ga, In передают в узел, где должен располагаться атом Li. Сравнение  $\rho(\mathbf{r})$  для LGT, LIT и LISe показывает, что распределение заряда в подрешетках Ga или In практически идентично во всех кристаллах. Заряд валентных электронов в подрешетке аниона (Se, Te) локализован преимущественно на нем самом, мало деформирован и для теллуридов (LGT, LIT) практически совпадает. В подрешетке анионов прослеживается поляризация  $\rho(\mathbf{r})$  в направлении ближайших атомов, что обусловлено образованием химической связи посредством взаимодействия АО  $p_x$ - и  $p_y$ -типа. Этот тип связи ослабляется в кристалле за счет взаимодействия анионов с катионами, но сохраняется в типичной для тетрагональных кристаллов цепочно-трансляционной форме. Это видно из рис. 2, на котором представлено распределение электронной плотности LISe в пределах нескольких элементарных ячеек. Для остальных кристаллов наблюдается аналогичная картина. При формировании химической связи в кристаллах происходит перераспределение  $\rho(\mathbf{r})$  анионов на линии связи с катионами (ковалентная составляющая) и в область за анионом. Максимум на картах  $\Delta\rho$ , расположенный над анионом (рис. 3) имеет антисвязывающую природу. Характер распределения заряда, вызванного взаимодействием подрешеток, свидетельствует о наличии  $p-d$ -гибридизации, в результате чего заряд вытесняется из  $d_{z^2}$ -области аниона и локализуется на линии связей Se—In, Se—Li, что приводит к образованию тетраэдра с атомом аниона в центре. Этот механизм формирования связи просматривается на картах разностной плотности  $\Delta\rho$  (см. рис. 3), которая содержит основную информацию о характере химической связи в кристаллах. Карты  $\Delta\rho$  для LGT и LIT практически совпадают. Из карт видно, что на связях Li—(Se, Te), In—(Se, Te) и Ga—Te имеются локализованные максимумы, которые объединены между собой общими контурами. Эти максимумы характеризуют ковалентную составляющую химической связи. Она имеет донорно-акцепторную природу и реализуется за счет того, что в тетраэдрах  $\text{LiC}_4$ ,  $\text{GaC}_4$  и  $\text{InC}_4$  (C= Se, Te) анионам Se и Te энергетически выгодно разместить свои спаренные электроны на незанятых орбиталях катионов. Общие контуры, охватывающие максимумы электронной плотности на катион-анионных связях, обусловлены наличием химической связи между ними.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполненные первопринципные вычисления электронного строения и распределения электронной плотности новых тройных халькогенидов LGT, LIT и LISe со структурой

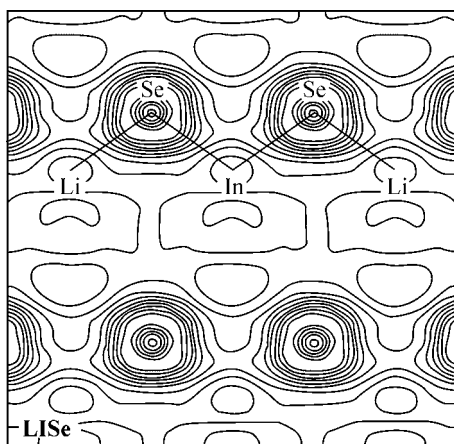


Рис. 2. Распределение кристаллической плотности для LISe в пределах нескольких элементарных ячеек в ед.  $\text{e}/\text{\AA}^3$

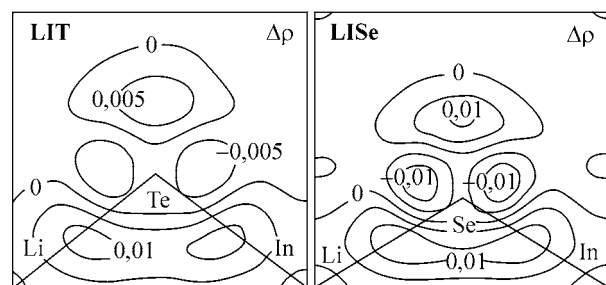


Рис. 3. Распределение разностной плотности  $\Delta\rho$  (в ед.  $\text{e}/\text{\AA}^3$ ) в халькогенидах LIT (LGT) и LISe

халькопирита позволили выявить подобие и отличие этих кристаллов от других соединений семейства халькопирита. В целом характер формирования химической связи имеет типичную для тетрагональных кристаллов цепочно-трансляционную форму. Наиболее полное представление о распределении заряда в кристалле и его подрешетках дает вид контуров постоянной плотности заряда. Основной заряд сосредоточен на анионе. При формировании химической связи в кристаллах происходит перераспределение  $\rho(r)$  анионов на линии связи с катионами. Максимум электронной плотности, расположенный над анионом, имеет антисвязывающую природу. Локализованные на связях катион—анион максимумы электронной плотности связаны между собой контурами постоянной плотности заряда и характеризуют ковалентную составляющую химической связи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kühn G., Schumann B. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1985. – **531**, N 12. – P. 61 – 66.
2. Hönlé W., Kühn G., Neumann H. // *Ibid.* – 1986. – **532**, N 1. – P. 150 – 156.
3. Beister H.J., Ves S. et al. // *Phys. Rev. B.* – 1991. – **43**, N 12. – P. 9635 – 9642.
4. Isaenko I., Yelisseyev A. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – **91**, N 12. – P. 9475 – 9480.
5. Isaenko I., Yelisseyev A. et al. // *Cryst. Res. Technol.* – 2003. – **38**, N 3-5. – P. 379 – 387.
6. Isaenko I., Krinitsin P. et al. // *Crystal Growth.* – 2005. – **5**, N 4. – P. 1325 – 1329.
7. Журавлев Ю.Н., Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. // *Изв. вузов. Физика.* – 2000. – № 3. – с. 96. – (Деп. ВИНТИ; № 3772-В99, 61; 32 с).
8. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // *Журн. структур. химии.* – 2001. – **42**, № 5. – С. 860 – 866.