

УДК 538.915:544.225.23

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ  $\text{InPS}_4$ ,  $\text{Ti}_3\text{PS}_4$  И  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$** **А.А. Лаврентьев<sup>1</sup>, Б.В. Габрельян<sup>1</sup>, В.Т. Ву<sup>1</sup>, И.Я. Никифоров<sup>1</sup>,  
В.С. Никифорова<sup>1</sup>, О.Ю. Хижун<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: alavrentyev@dstu.edu.ru<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения, государственной Академии наук Украины, Киев, Украина

Статья поступила 18 ноября 2016 г.

С доработки — 18 января 2017 г.

Проведено исследование электронно-энергетической структуры трех фосфорсодержащих сульфидов с использованием экспериментальных рентгеновских  $K$ - и  $L_{2,3}$ -спектров эмиссии,  $K$ -спектров поглощения серы и фосфора, рентгеноэлектронных спектров (XPS), а также квантово-механических расчетов на основе теории функционала плотности (DFT). Полнопотенциальные и полноэлектронные квантово-механические расчеты выполнены с использованием базиса LAPW+lo, реализованного в программном пакете WIEN2k [1]. В расчетах использовались различные обменно-корреляционные потенциалы: PBE, PBE+U и mBJ [2]. В  $\text{Ti}_3\text{PS}_4$  учитывалось спин-орбитальное взаимодействие  $5d_{3/2}$ - и  $5d_{5/2}$ -электронных состояний Ti. Установлены все особенности электронно-энергетической структуры исследуемых соединений в валентной полосе и полосе проводимости около уровня Ферми. Получены значения ширины запрещенных полос  $E_g$ , хорошо согласующиеся с литературными экспериментальными данными.

DOI: 10.15372/JSC20170621

**Ключевые слова:** сульфиды, рентгеновские спектры, электронно-энергетическая структура, теория функционала плотности, обменно-корреляционные потенциалы.**ВВЕДЕНИЕ**

Успешное использование в технике сложных по составу и кристаллической структуре соединений в значительной степени зависит от их всестороннего исследования различными физическими и химическими методами как экспериментально, так и теоретически. По этой причине изучение электронной структуры с рассмотрением взаимодействия электронных состояний соседних P и S с последующими выводами по характеру химической связи в исследуемых соединениях представляется важным для построения моделей, которые могли бы быть полезны для объяснения их макроскопических физических и термодинамических свойств.

Кристаллическая структура исследуемого в работе тифосфата индия  $\text{InPS}_4$  (тип соединения  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}C_4^{\text{VI}}$ ) принадлежит к структурному типу "дважды дефектного" халькопирита с пространственной группой  $I\bar{4}-S_2^4$  [1, 2] и параметрами решетки  $a = b = 5,623 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,058 \text{ \AA}$  [2]. Такая структура получается из структуры халькопирита за счет возникновения упорядоченных вакансий катионов, двух в структуре дефектного халькопирита и четырех в структуре дважды дефектного халькопирита. Элементарная ячейка  $\text{InPS}_4$  содержит две формульные единицы и при-

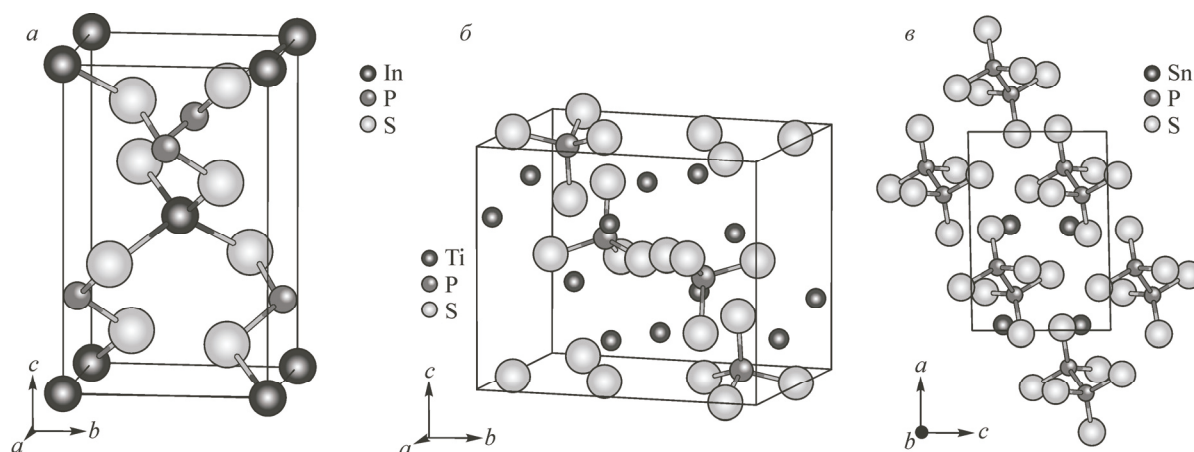


Рис. 1. Элементарная ячейка  $\text{InPS}_4$  (а), кристаллические структуры  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  (б) и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (в)

ведена на рис. 1, а. Как видно из рис. 1, а, у атома серы только два ближайших соседа — атом фосфора и атом индия, в то время как атомы фосфора и индия окружены четырьмя атомами серы в искаженных тетраэдрах.

Расчет электронно-энергетической структуры  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  проводили для следующих кристаллографических данных: пространственная группа  $Pnma$ , орторомбическая элементарная ячейка с параметрами  $a = 8,7$ ,  $b = 10,72$ ,  $c = 9,0 \text{ \AA}$  [3]. На рис. 1, б кристаллическая структура  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  приведена в разрезе перпендикулярно оси  $b$  с выделенными основными элементами этой структуры — искаженными тетраэдрами  $[\text{PS}_4]$ .

Соединение  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  претерпевает переход из парафазы в сегнетоэлектрическую фазу, т.е. ниже этой температуры может находиться в сегнетоэлектрической фазе. Длины связей  $\text{P—S}$  и  $\text{P—P}$  становятся несколько меньше, однако в целом кристаллические структуры  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в парафазе и сегнетофазе весьма близки. Параэлектрическая фаза  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  принадлежит пространственной группе  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ) и имеет следующие параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 9,362$ ,  $b = 7,493$ ,  $c = 6,550 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,17^\circ$  [4]. Сегнетоэлектрическая фаза  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  принадлежит пространственной группе  $Pn$  ( $C_5^{2d}$ ), параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 9,378$ ,  $b = 7,488$ ,  $c = 6,513 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,15^\circ$  [5].

На рис. 1, в представлена кристаллическая структура в разрезе перпендикулярно оси  $b$  для сегнетофазы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Выделенный прямоугольник показывает элементарную ячейку в этом соединении. Видно, что основу кристаллической структуры в сегнетофазе  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  составляют молекулы  $[\text{P}_2\text{S}_6]$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские спектры эмиссии и поглощения серы и фосфора во всех исследованных соединениях получены А.А. Лаврентьевым на спектрографе ДРС-2 с фокусировкой по Иоганну и с разрешением около  $0,2 \text{ эВ}$ . Реперными линиями при получении  $K$ -спектров серы служили  $\text{ViM}_{\alpha 1}$ - и  $\text{ViM}_{\beta}$ -линии в первом порядке отражения с энергиями  $2422,5$  и  $2525,6 \text{ эВ}$  соответственно [6]. В качестве катода использовали оксидированную платиновую спираль, расположенную внутри фокусирующего цилиндрического колпачка, а тормозное излучение было получено от медного анода. Время экспозиции составляло для  $K$ -спектров серы и фосфора около  $8$  и  $16 \text{ ч}$  соответственно. При исследовании  $K$ -спектров  $\text{P}$  в качестве реперных линий использовали  $\text{AsK}_{\alpha 1}$ -линию в пятом порядке отражения ( $E = 2108,7 \text{ эВ}$  [6]) и  $\text{MnK}_{\beta}$ -линию в третьем порядке отражения ( $E = 2163,5 \text{ эВ}$  [6]). Рентгеновские спектрограммы фотометрировались по пяти дорожкам. Каждый спектр является усреднением трех пленок, построенным по  $250$  эквидистантным точкам. Первичные  $L_{2,3}$ -полосы  $\text{S}$  и  $\text{P}$  сняты на спектрометре РСМ-500 с разрешением около  $0,4 \text{ эВ}$ . Спектры  $K$ - и  $L$ -серий  $\text{S}$  и  $\text{P}$  совмещали в единой энергетической шкале по энергии

$K_{\alpha 1}$ -линии S и P соответственно. Для совмещения рентгеновских спектров S и P на рентгеноэлектронном спектрометре были определены энергии внутренних  $2p$ -уровней S и P в исследованных соединениях. Рентгеновские  $K$ -спектры S и P исправляли также на ширину внутреннего  $K$ -уровня и аппаратное искажение, чтобы затем по пересечению прямой, аппроксимирующей коротковолновый спад исправленной  $SK$ -полосы, с осью абсцисс (энергий) можно было определить вершину валентной полосы  $E_v$ , выбранную за нуль шкалы энергий. Кроме того, в настоящей работе использовали взятые из литературы рентгеноэлектронные спектры (XPS) соединения  $\text{InPS}_4$  [ 7 ] и соединения  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в парафазе [ 8 ] и сегнетоэлектрической фазе [ 8 ].

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты электронно-энергетической структуры (ЭЭС) исследованных соединений проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с применением модифицированного метода присоединенных плоских волн (L)APW+lo, реализованного в программном пакете WIEN2k [ 9 ]. В расчетах используется полный потенциал, не имеющий какой-либо предопределенной формы, как, например, *muffin-tin* потенциал. Для расчета обменно-корреляционного потенциала использовали как приближение обобщенного градиента (GGA) в параметризации, предложенной авторами [ 10 ] (PBE), так и модифицированный потенциал Беке—Джонсона (mBJ) [ 11 ]. В дополнение к вышеуказанным обменно-корреляционным потенциалам в расчетах ЭЭС учитывалось сильное кулоновское взаимодействие  $d$ -электронов на одном узле в приближении GGA+U [ 12, 13 ]. Таким образом, в окончательном варианте использовались модели обменно-корреляционного потенциала PBE+U и mBJ+U [ 14 ]. При построении присоединенной плоской волны использовали разложение по  $l$  внутри атомной сферы до  $l_{\max} = 10$ . Ряд разложения по плоским волнам обрывался на значениях волнового вектора, определяемых согласно соотношению  $R_{\min}^{MT} k_{\max} = 7$ , где  $R_{\min}$  — минимальный радиус атомной сферы. Зарядовую плотность разлагали в ряд Фурье вплоть до величины  $G_{\max} = 12$  (а.е.)<sup>-1</sup>. Плотности электронных состояний получали интегрированием по 1000  $\mathbf{k}$ -точек в зоне Бриллюэна (BZ) методом тетраэдров [ 15 ]. Процедуру самосогласования проводили до тех пор, пока изменение интегрального заряда  $q = \int |\rho_n - \rho_{n-1}| dr$ , где  $\rho_{n-1}(r)$  и  $\rho_n(r)$  — электронные плотности, полученные на итерациях  $n-1$  и  $n$  соответственно, не становилось меньше величины  $q \leq 0,0001$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что приближение полулокальной плотности — обобщенного градиента (GGA) в форме PBE [ 10 ], так же как и приближение локальной плотности (LDA), используемое при вычислении обменно-корреляционного потенциала, часто приводит к сильно заниженным значениям ширины запрещенной полосы  $E_g$  и к уменьшению энергии связи валентных  $d$ - и  $f$ -полос. В настоящей работе для решения этих проблем мы использовали одновременно следующие обменно-корреляционные потенциалы: модифицированный потенциал Беке—Джонсона [ 11 ], давший для исследованных соединений значения  $E_g$ , близкие к экспериментальным, и GGA+U [ 12, 13 ], позволяющий учесть сильные корреляции  $d$ -электронов In для  $\text{InPS}_4$ .

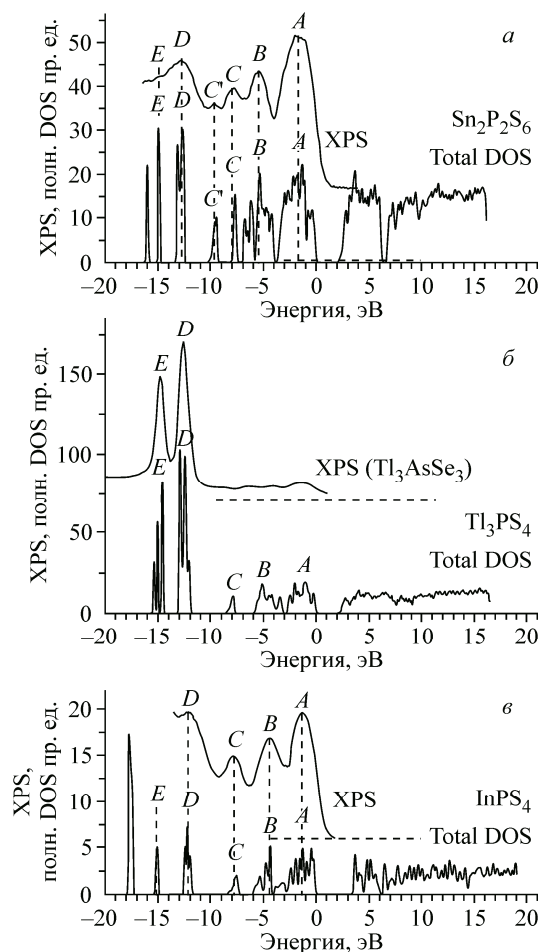
Результаты расчетов представлены на рис. 2—4. Влияние различных обменно-корреляционных потенциалов на рассчитанные значения ширины запрещенной полосы  $E_g$  на примере  $\text{InPS}_4$ ,  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  демонстрирует таблица. Видно, что использование модифицированного потенциала Беке—Джонсона дает значение ширины запрещенной полосы, близкое к экспериментальному, а потенциал PBE+U оказывает незначительное влияние на это значение.

На рис. 2 приведены полные плотности электронных состояний  $\text{InPS}_4$ ,  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (сегнетофазы) в сравнении с экспериментальными рентгеноэлектронными спектрами, отражающими распределение полной плотности электронных состояний [ 7 ], взятыми из литературы. Основные элементы структуры на кривой XPS, пики A, B, C для  $\text{InPS}_4$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , пик D для  $\text{InPS}_4$ ,  $\text{Tl}_3\text{AsSe}_3$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и пик E для  $\text{Tl}_3\text{AsSe}_3$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  хорошо воспроизведены в рассчитанных полных плотностях электронных состояний, что подтверждает достоверность проведенных

Рис. 2. Рассчитанные полные плотности электронных состояний вместе с экспериментальными рентгеноэлектронными спектрами (XPS).  
Нуль шкалы энергий соответствует вершине валентной полосы

квантово-механических расчетов. Мы не нашли в литературе рентгеноэлектронный спектр  $Tl_3PS_4$ , поэтому приводим XPS  $Tl_3AsSe_3$ , который показывает положение  $d$ -состояний Tl относительно вершины валентной полосы, практически не меняющееся при переходе к  $Tl_3PS_4$ . Правильное энергетическое положение  $4d$ -состояний In в  $InPS_4$  (~17,5 эВ от  $E_v$ ) получается при учете сильного кулоновского взаимодействия  $d$ -электронов на одном узле через Хаббардовский параметр  $U = 0,5 Ry$  для In  $4d$ -электронов. Для интерпретации пиков  $A, B, C, D$  на XPS (см. рис. 2), помимо расчетов, мы привлекаем рентгеновские спектры фосфора (рис. 3) и серы (рис. 4). В целом  $K$ -полосы фосфора (PK-полоса на см. рис. 3) и серы (SK-полоса на см. рис. 4) отражают распределение по энергии парциальных  $p$ -состояний фосфора и серы соответственно [17], а их основные максимумы  $B$  для фосфора и  $A$  для серы определяют энергетическое положение основной части этих состояний в валентной полосе. Остальные элементы тонкой структуры  $K$ -полос определяются примешиванием парциальных состояний других атомов соединения.  $L_{2,3}$ -полосы отражают распределение парциальных  $s$ -состояний фосфора и серы в валентной полосе, которые главным образом и приводят к образованию максимумов  $E$  и  $D$  соответственно на рис. 3 и 4.

Экспериментальные рентгеновские спектры фосфора и серы, рентгеноэлектронные спектры (XPS) и рассчитанные полные и парциальные плотности электронных состояний показывают (см. рис. 2—4), что вершина валентной полосы во всех соединениях  $InPS_4$ ,  $Sn_2P_2S_6$  и  $Tl_3PS_4$  образована  $p$ -состояниями серы (максимум  $A$  на экспериментальных и расчетных кривых), глубже примерно на 3,5 эВ основной вклад в валентную полосу дают  $p$ -состояния фосфора (максимум  $B$  на XPS, PK-полосе и расчетной плотности  $p$ -состояния P), а нижняя часть



Рассчитанные и экспериментальные значения ширины запрещенных полос  $E_g$  в  $InPS_4$ ,  $Tl_3PS_4$  и  $Sn_2P_2S_6$

Соединение	$E_g$ , эВ	Обменно-корреляционный потенциал				
		PBE	PBE+U	MBJ	MBJ+U	MBJ+U+SO
$InPS_4$	Расчет	2,514	2,515	3,454	3,429	
	Эксперимент			3,44 [16]		
$Tl_3PS_4$	Расчет	1,754	1,743	2,322		2,268
	Эксперимент			2,3 [1]		
$Sn_2P_2S_6$ парафазы	Расчет	1,631		2,075		
	Эксперимент			2,3 [18]		
$Sn_2P_2S_6$ сегнетофазы	Расчет	1,779		2,215		
	Эксперимент			2,3 [18]		

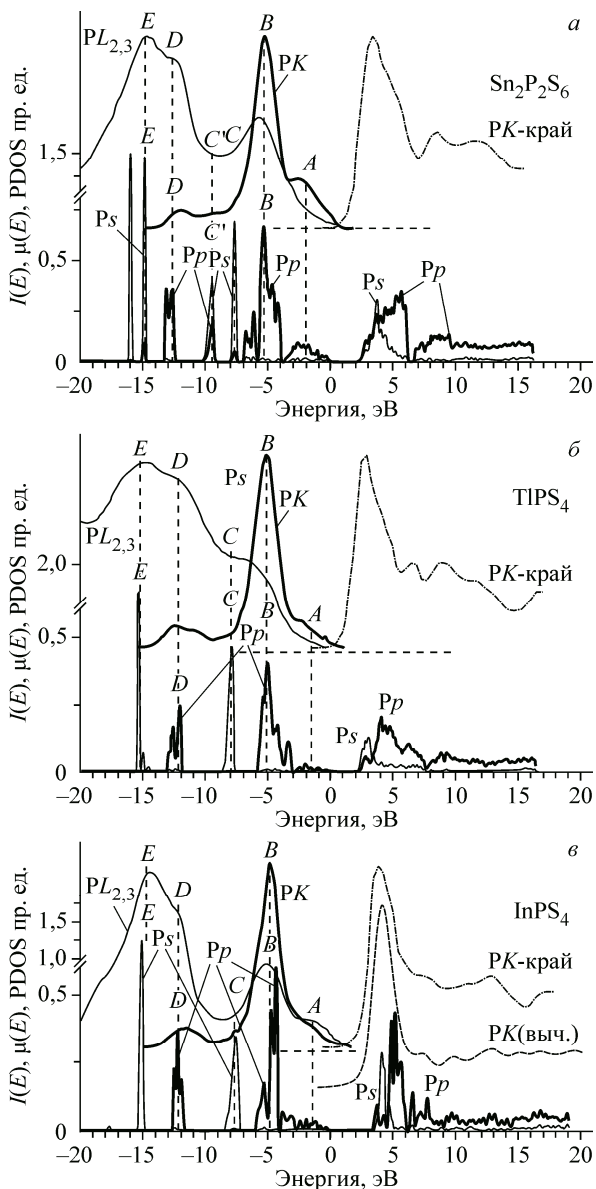


Рис. 3. Фосфор: рассчитанные парциальные плотности электронных состояний,  $K$ -край поглощения и экспериментальные рентгеновские  $K$ - и  $L_{2,3}$ -спектры

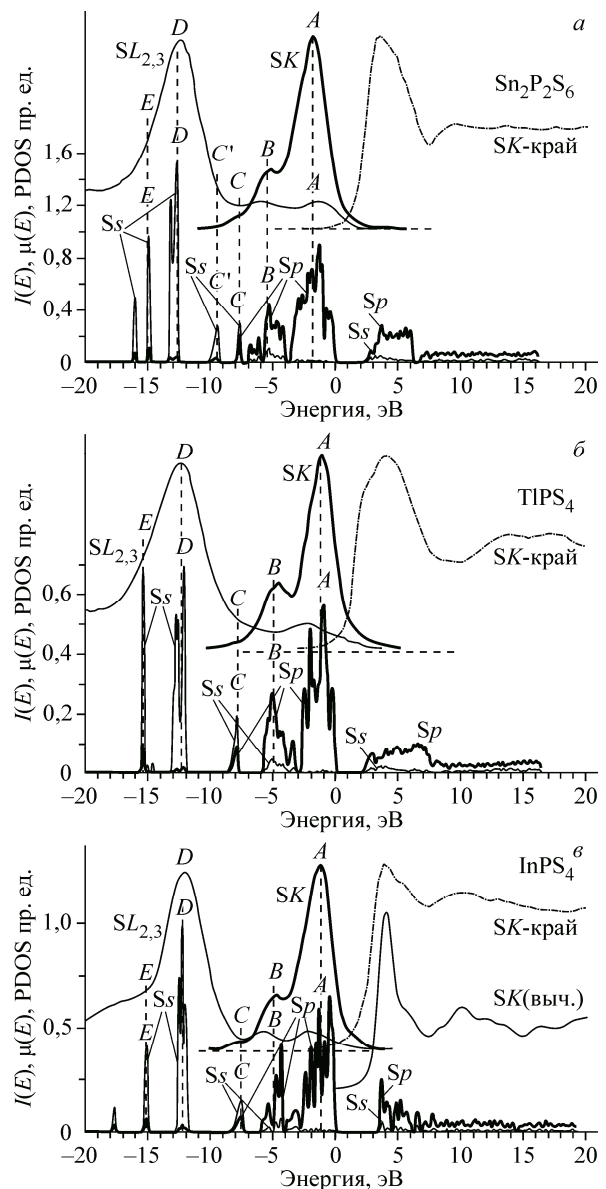


Рис. 4. Сера: рассчитанные парциальные плотности электронных состояний,  $K$ -край поглощения и экспериментальные рентгеновские  $K$ - и  $L_{2,3}$ -спектры

валентной полосы образована  $s$ -состояниями S (максимум  $D$  на экспериментальных и теоретических кривых  $\text{InPS}_4$ ,  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ) и  $s$ -состояниями P (максимум  $E$  на  $PL_{2,3}$ -полосе и рассчитанной плотности  $s$ -состояний P для  $\text{InPS}_4$ ,  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ), формирующими дно валентной полосы соединения.

Свободные  $s$ -состояния In дают основной вклад в формирование дна полосы проводимости соединения  $\text{InPS}_4$ . Состояния  $\text{In}p$  располагаются примерно до 5 эВ от вершины валентной полосы и дают вклад в области дна полосы проводимости.

Занятые  $s$ -состояния Sn образуют зоны в области вершины валентной полосы общей шириной примерно 8 эВ. Состояния  $\text{Sn}p$  формируют дно полосы проводимости.

В соединении  $\text{Tl}_3\text{PS}_4$  дно полосы проводимости образовано  $p$ -состояниями Tl,  $p$ -состояниями серы и  $s$ - и  $p$ -состояниями P. Состояния Tl $s$  формируют зону в области примерно 5 эВ ниже вершины валентной полосы.



## ВЫВОДЫ

Проведенные *ab initio* расчеты с обменно-корреляционными потенциалами, построенными в приближении mBJ и GGA+U, позволяют объяснить все особенности экспериментальных рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров InPS<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> и Tl<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> и подтверждают, что вершина валентной полосы во всех исследованных соединениях преимущественно формируется *p*-состояниями S, а *p*-состояния P дают основной вклад в области, лежащей на 3,5 эВ ниже  $E_v$ . В верхней части валентной полосы встречается также примешивание *p*-состояний P, причем это примешивание больше в случае Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, что обусловлено наличием связей P—P в нем помимо связей P—S, характерных для InPS<sub>4</sub> и Tl<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сложные халькогениды и халькогалогениды / Ред. Д.В. Чепура. – Львов: Вища школа, 1983.
2. Diehl R., Carpentier C.D. // Acta Crystallogr. – 1978. – **34**, N 4. – P. 1097 – 1105.
3. Andrae H., Blachnik R. // J. Alloys Compounds. – 1992. – **189**. – P. 209 – 215.
4. Scott B., Pressprich M., Williet R. // J. Solid State Chem. – 1992. – **96**. – P. 294 – 300.
5. Dittmar G., Schafer H. // Z. Naturforschung. – 1974. – **29b**, N 4. – S. 312 – 317.
6. Рентгеноспектральный справочник / Ред. Т.Г. Корышева. – М.: Наука, 1982.
7. Hollinger G., Estrada C., Durand J., Gendry M. // J. Microsc. Spectr. Electron. – 1988. – **13**. – P. 31.
8. Glukhov K., Fedyo K., Banys J., Vysochanskii Yu. // Int. J. Mol. Sci. – 2012. – **13**. – P. 14356 – 14384.
9. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J. WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. – Austria, Techn. Universität: Wien, 2001.
10. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865 – 3868.
11. Tran F., Blaha P. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – **102**. – P. 226401.
12. Anisimov V.I., Solovyev I.V., Korotin M.A., Czyzyk M.T., Sawatzky G.A. // Phys. Rev. B. – 1993. – **48**. – P. 16929 – 16934.
13. Novak P., Boucher F., Gressier P., Blaha P., Schwarz K. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**. – P. 235114.
14. Jiang H. // J. Chem. Phys. – 2013. – **138**. – P. 134115.
15. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**. – P. 16223 – 16233.
16. Переш Е.Ю., Цигика В.В., Стасюк Н.П., Галаговец И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1978. – **21**, № 7. – С. 1070 – 1071.
17. Рентгеновские спектры и химическая связь / Ред. В.В. Немошкаленко. – Киев: Наукова думка, 1981.
18. Гурзан М.И., Бутурлакин А.П., Герасименко В.С. и др. // Физика твердого тела. – 1977. – **19**, № 10. – С. 3068 – 3070.