

# Зонная структура и химическая связь в $\text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_2\text{O}$

© А.Б. Гордиенко, Ю.Н. Журавлев, Д.Г. Федоров

Кемеровский государственный университет,  
650043 Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2006 г.  
В окончательной редакции 1 июня 2006 г.)

В локальном приближении теории функционала плотности с сохраняющими норму *ab initio* псевдопотенциалами в базисе псевдоатомных орбиталей выполнены вычисления зонной структуры, полной и проектированной плотности состояний, распределений валентной и разностной плотностей в оксидах меди и серебра. Результаты сравниваются с экспериментальными данными, а также с расчетами других авторов. Энергетический спектр и пространственное распределение электронов в кристаллах имеют подобное строение. Металлические ионы связаны трубками зарядовой плотности со слабовыраженным максимумом в центре пустого тетраэдра.

PACS: 71.20.-b, 61.50.Lt

## 1. Введение

Электронное строение оксидов меди и серебра являлось предметом исследования многих авторов, это обусловлено как чисто практическим, так и теоретическим интересом.  $\text{Cu}_2\text{O}$  широко изучался для выяснения его роли в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости [1], и здесь важно понимание механизмов образования связи Cu–O и возможной прямой связи Cu–Cu.  $\text{Ag}_2\text{O}$  также рассматривается как возможный кандидат в сверхпроводники необычного типа [2]. Однако большее применение он нашел как обязательный элемент в проводящих стеклах  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}-\text{P}_2\text{O}_5$  [3],  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}-\text{V}_2\text{O}_3$  [4],  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}-\text{MoO}_3$  [5],  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgI}-\text{TeO}_2$  [6]. Для  $x\text{Ag}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$  показано [7], что концентрация мобильных ионов Ag меньше, чем концентрация всех ионов серебра, и она уменьшается с увеличением концентрации оксида серебра. Электронное строение помогает установить характер химической связи между Ag и O, что необходимо для понимания локальной структуры стекла и механизма ионной проводимости.

Для объяснения химической связи в оксидах меди и серебра, прежде всего, необходимо рассмотреть вопросы гибридизации *d*-состояний металла как с *p*-состояниями аниона, так и с собственными *s*-, *p*-орбиталями. Вопросы *s*–*d*- и *p*–*d*-гибридизации являются весьма важными для объяснения механизмов образования химической связи элементов с заполненными *d*-оболочками. Действительно, в структуре куприта (пространственная группа  $Pn\bar{3}m$ ), которую имеют эти кристаллы, атомы кислорода находятся в тетраэдрическом окружении из атомов металла, тогда как последние линейно координированы кислородом. Как показано в работе [8], простые модели взаимодействия  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Cu}^+$  с полностью заполненной *4d*-оболочкой не в состоянии объяснить линейную координацию меди кислородом и малые расстояния

между атомами в кристалле, для этого необходимо предположить наличие прямой связи Cu–Cu.

Расчет зонной структуры  $\text{Cu}_2\text{O}$  и ряд определяемых ею характеристик выполнен периодическим вариантом метода Хартри–Фока в [9]. Получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных геометрических данных, параметров энергетического спектра, эффективных масс. Так, ширина верхней валентной зоны составила по данным [9] 7.7 eV. В ней доминируют вклады *d*-состояний меди с максимумом в плотности состояний при 3.1 eV. Ширина прямой запрещенной зоны (точка  $\Gamma$ ) равна 9.7 eV.

Исследованию распределения электронного заряда в решетке оксида меди посвящена работа [10], где методами электронной и рентгеновской дифракции обнаружен локальный максимум деформационной плотности в центре пустого тетраэдра  $\text{Cu}_4$  и истолкован как доказательство существования прямой связи Cu–Cu. Однако этот результат не подтвердился в работе [11], а вывод был позже оспорен в [12], где методом APW-лю выполнены теоретические исследования карт разностной плотности, полученной вычитанием из кристаллической, суперпозиции  $\text{Cu}^+$  и  $\text{O}^{2-}$  плотностей. Наличие локального максимума расчетами при специальном выборе базисных функций подтверждается, однако его появление не связывается однозначно с образованием связи металл–металл. Поэтому вопрос о характере гибридизации заполненных *d*-состояний с другими, как металлическими, так и анионными, остается открытым.

Расчет зонной структуры  $\text{Ag}_2\text{O}$  методом ALSW вместе с измерениями рентгеновских спектров поглощения выполнен в [13]. Установлено, что ширина валентной зоны составляет 18.76 eV, а запрещенной зоны 0.4 eV. Верхняя валентная зона имеет  $\text{O}_{2p}-\text{Ag}_{4d}$  гибридный характер. Собственно *4d*-зона серебра располагается в интервале от –4.5 до –2.5 eV. На основе этих данных, исследований электронных энергетических потерь и рентгеновских фотоэлектронных спектров в [14] пред-

ложена модель энергетического электронного строения оксида серебра.

Изучение электронных свойств  $\text{Ag}_2\text{O}$  с точки зрения его фотохимических свойств проводилось нами методом эмпирического псевдопотенциала в [15], где были также высказаны некоторые предположения о характере химической связи. Детальные же исследования пространственного распределения электронного заряда до настоящего времени отсутствовали. Это побудило нас выполнить с единых позиций *ab initio* расчеты электронного строения  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  с целью установления его общих закономерностей.

## 2. Метод расчета и параметры вычислений

Расчеты электронной структуры оксидов меди и серебра выполнены в локальном приближении теории функционала плотности с сохраняющими норму *ab initio* псевдопотенциалами [16,17]. Для решения уравнений Кона-Шэма использован базис псевдоатомных орбиталей (ПАО) [18], которые находятся из псевдоатомных уравнений на радиальной сетке с последующим определением параметров их аналитического представления [19]. Преимуществом базиса локализованных орбиталей является возможность вычисления локальных характеристик методами, во многом аналогичными традиционно применяемым в квантовой химии [20]. В то же время относительно небольшое расширение минимального валентного набора ПАО функциями ионизированных возбужденных состояний псевдоатомов позволяет, как показано в [21,22], получать результаты, по точности не уступающие расчетам в базисе плоских волн.

В настоящей работе базис ПАО включал набор функций  $s$ ,  $p$ ,  $d$  на атомах катионов и кислорода, которые для удобства вычисления многоцентровых интегралов разлагались в ряд Фурье по плоским волнам с максимальной энергией 28.2 а.е. Электронная плотность вычислялась методом специальных точек на сетке  $4 \times 4 \times 4$  в обратном пространстве. Полная и проектированная плотность состояний определялись модифицированным методом тетраэдров, для которого спектр энергий и волновые функции рассчитывались на  $\mathbf{k}$ -сетке, содержащей порядка 30 000 точек. Постоянная решетки в  $\text{Cu}_2\text{O}$  равна 4.2696 Å, а в  $\text{Ag}_2\text{O}$  — 4.718 Å.

## 3. Зонная структура и плотность состояний

На рис. 1 приведена зонная структура  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , где за нуль энергии принято последнее заполненное состояние, а также совмещенная с экспериментальным фотоэлектронным спектром [23] плотность состояний  $N(E)$  с выделенным темным цветом парциальным вкладом  $d$ -состояний металла.

Полная ширина валентной зоны составляет в  $\text{Cu}_2\text{O}$  15.82 eV (16.65 eV в  $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Нижние валентные зоны образованы  $2s$ -состояниями кислорода. Ширина этой полосы составляет  $\sim 1.0$  eV, что значительно больше, чем в оксидах или галогенидах щелочных металлов. На большие энергии взаимодействия составляющих кристалл фрагментов в структуре куприта указывалось в [9].

Верхнюю валентную зону шириной 5.30 eV в  $\text{Cu}_2\text{O}$  можно разбить на три области. Нижняя, в районе  $-(5-3)$  eV, образована в основном из  $O_{2p}$ -состояний, но с заметным участием и  $\text{Cu}_{3d}$ . В плотности состояний ей отвечают максимумы при  $\sim -3.5$  и  $-5.0$  eV, что согласуется со значением пика при  $-5.0$  eV, отнесенным в [23] к  $O_{2p}$ -состоянию. Здесь и далее для удобства сравнения данные [23] приведены к нулю энергии, взятому в вершине валентной зоны. Собственно  $\text{Cu}_{3d}$  зона следует далее в достаточно узком интервале энергий  $\sim 1.5$  eV, и на графике  $N(E)$  ей отвечает максимум с центром тяжести при  $-1.93$  eV (в эксперименте  $-2.5$  eV). Электронные состояния в окрестности вершины валентной зоны имеют смешанную анион-катионную природу. В плотности состояний для этой области энергий наблюдаются максимумы при  $-0.4$ ,  $-0.75$  и  $-1.25$  eV.

В  $\text{Ag}_2\text{O}$  структура зонного спектра сохраняется, однако эффекты гибридизации  $\text{Ag}_{4d}$ -состояний с  $2p$ -кислородными выражены сильнее, это приводит к увеличению ширины верхней валентной зоны до 6.76 eV и смещению максимумов  $N(E)$  в низкоэнергетическую область:  $-6.41$ ,  $-4.96$  eV.  $\text{Ag}_{4d}$  — зоны также имеют большую энергию с центром тяжести при  $-3.43$  eV ( $-3.9$  eV [23]). В верхней части валентной зоны вклад  $O_{2p}$ -состояний значительно выше, чем в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а плотность состояний имеет отчетливый максимум при  $-2.4$  eV, который хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым с такой же энергией.

Вершина валентной зоны, так же как и дно незаанной зоны, для обоих соединений реализуется в точке  $\Gamma$ , так что ширина запрещенной зоны в  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет 2.87 eV (эксперимент — 2.17 eV), а в  $\text{Ag}_2\text{O}$  — 0.88 eV (1.3 eV). Таким образом, рассчитанные в настоящей работе зонные спектры оксидов меди и серебра имеют хорошее согласие как с экспериментальными данными, так и расчетами других авторов.

## 4. Распределение электронной плотности и химическая связь

Для исследования характера внутри- и междоатомной гибридизации использовалось три типа разностной плотности, полученные вычитанием из кристаллической валентной плотности: суперпозиции плотностей нейтральных атомов ( $\Delta\rho_a$ ) (как в [9]); валентных плотностей составляющих кристалл подрешеток металла и кислорода ( $\Delta\rho_s$ ) [24]; суперпозиции плотностей ионов  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Ag}^+$ ),  $\text{O}^{2-}$  ( $\Delta\rho_i$ ) (аналогично [12]). Распределение

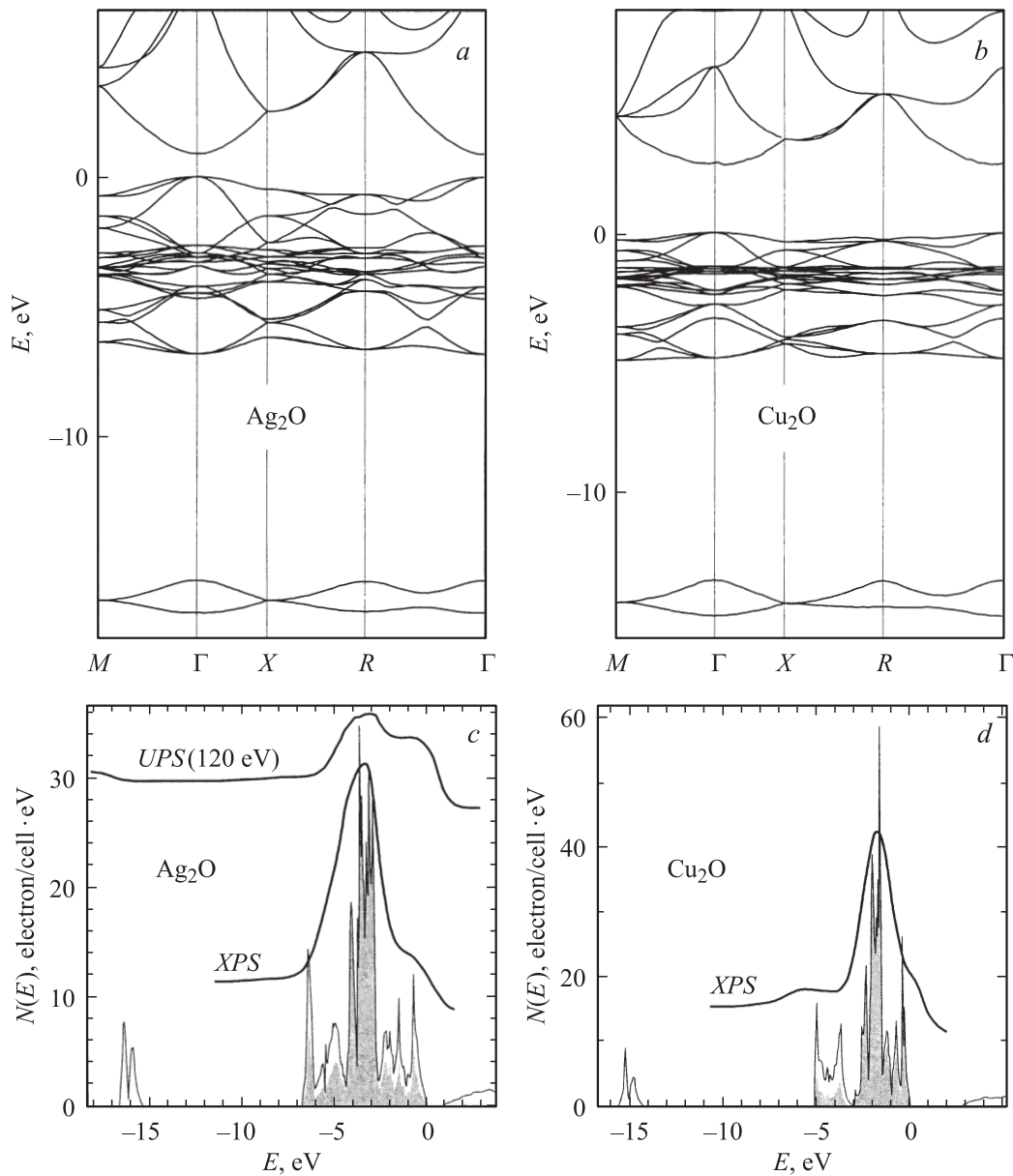


Рис. 1. Зонная структура (a, b), плотность состояний  $N(E)$  и фотоэлектронные спектры (c, d) [23]  $\text{Ag}_2\text{O}$  (a, c) и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (b, d).

валентной плотности в обоих кристаллах имеет качественно подобный вид и хорошо согласуется с [9]. На рис. 2 приведены разностные плотности оксидов меди и серебра. Сплошные линии отвечают положительным значениям плотности, штриховые — отрицательным. Численные значения приводятся в единицах  $e/\text{Å}^3$  ( $e$  — заряд электрона) с постоянным шагом.

Разностная плотность  $\Delta\rho_a$  по своему определению указывает переток заряда при „включении“ взаимодействия между нейтральными атомами. Она учитывает эффекты гибридизации между всеми атомами, в том числе и эквивалентными. Как видно из рис. 2, имеет место натекание заряда в область атомов кислорода и вытекание из области линии связи O–Cu–O. Положительные значения  $\Delta\rho_a$  наблюдаются также в области,

непосредственно близкой к ядру металла, и симметрично линии связи на некотором удалении от него. Такой сложный характер перераспределений заряда внутри атома катиона свидетельствует о гибридизации его локализованных  $d$ -состояний с  $s$ -состояниями. Причиной этой гибридизации может также явиться взаимодействие  $d^{10}$ -оболочек соседних атомов.

Разностная плотность  $\Delta\rho_s$  отражает переток заряда, вызванный взаимодействием металлической и кислородной подрешеток [24]. Распределение  $\Delta\rho_s$  вблизи ядра кислорода близко к аналогичному для  $\Delta\rho_a$ , особенно в случае  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Вблизи ядра металла заряд вытекает из области в форме тора вдоль линии связи и натекает в область, перпендикулярную ей. Поэтому перетекание заряда внутри атома металла также

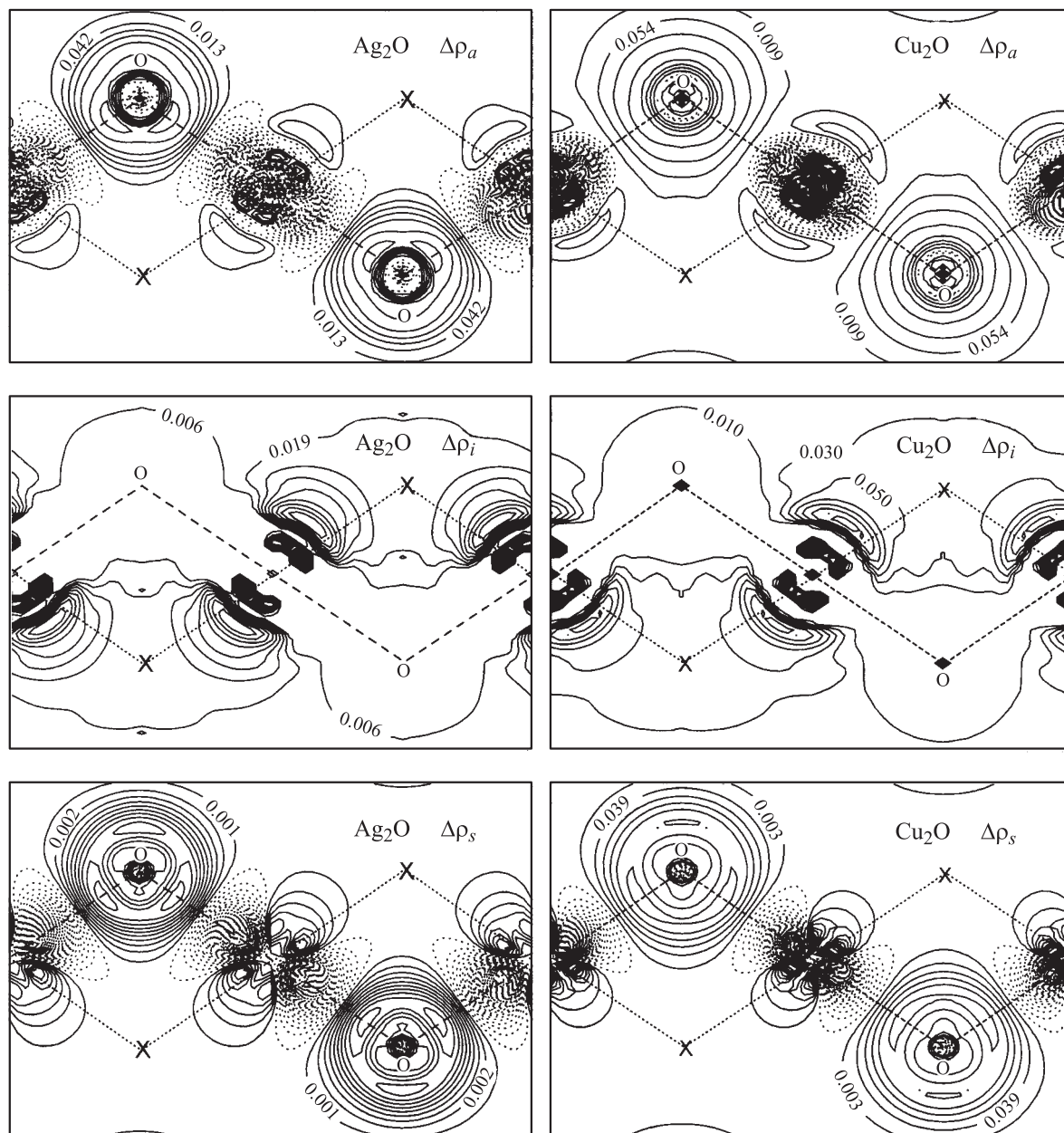


Рис. 2. Разностные плотности  $\Delta\rho_a$ ,  $\Delta\rho_i$ ,  $\Delta\rho_s$  в  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (для  $\Delta\rho_i$  указаны только положительные значения).

является следствием взаимодействия подрешеток. Из сложной картины перераспределения  $\Delta\rho_s$  вблизи ядра металла можно предположить наличие как  $s-d$ , так и  $p-d$  внутриатомной гибридизации, однако в силу пространственной протяженности положительных значений плотности предпочтение следует отдать  $s-d$  механизму:  $2\text{Ag}^0(4d^{10}5s^1) + \text{O}^0(2s^22p^4) \rightarrow 2\text{Ag}^+(4d^95s^1) + \text{O}^{2-}(2s^22p^6)$ .

Эффективный заряд катиона оценивался в различных работах (см. [9,12]), он колеблется от  $-0.07$  до  $+0.97$  e. Такой разброс, а также наличие вблизи ядра кислорода максимума разностной плотности, позволяет говорить о том, что наряду с ионной имеется определенная доля

ковалентной составляющей химической связи. По этой причине вычислена разностная плотность  $\Delta\rho_i$ , которая указывает на перераспределение заряда, обусловленное обменно-корреляционными эффектами. То, что роль электронного взаимодействия в этих системах весьма велика, показывают вычисления [9].

Из рис. 2 для  $\Delta\rho_i$   $\text{Cu}_2\text{O}$  видно, что в центре пустого тетраэдра  $\text{Cu}_4$  наблюдается натекание электронного заряда с достаточно плоским рельефом. Величина максимума в численном исполнении  $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$  близка к значению, приведенному в [12] для случая LDA-расчета. Таким образом, можно говорить о том, что катионы связаны между собой через центр тетраэдра „трубками“

зарядовой плотности. Это можно рассматривать как тенденцию к образованию связи, однако в силу малости соответствующей величины говорить о наличии прямой связи металл–металл не представляется возможным.

Сравнивая два соединения, следует отметить, что  $Ag_{4g}$ -орбитали являются более диффузными, чем  $Cu_{3d}$ , а это, как показано в [9], приводит к более сильному  $d^{10}-d^{10}$  взаимодействию. Оно обусловлено в значительной степени обменно-корреляционными эффектами, поскольку соответствующие кулоновские интегралы, по данным [23], как раз больше в  $Cu_2O$ . Вместе с тем величина последнего контура зарядовой трубки, как и величина напыла  $\Delta\rho_i$  в центре пустого тетраэдра, в  $Cu_2O$  несколько больше, чем в  $Ag_2O$ . В силу диффузного характера орбиталей гибридизация  $Ag_{4d}-O_{2p}$  состояний также должна быть выше в оксиде серебра, однако в распределении разностных плотностей  $\Delta\rho_a$ ,  $\Delta\rho_s$  это заметным образом не проявляется. Подобное обстоятельство свидетельствует о том, что механизмы образования химической связи в родственных по структуре соединениях могут при качественном подобии различаться количественно весьма существенно и это отличие играет принципиальную роль в физических свойствах.

## 5. Заключение

Проведенные расчеты электронной структуры позволили установить, что ширина валентной зоны, верхней валентной зоны больше в  $Ag_2O$ , тогда как ширина запрещенной зоны — в  $Cu_2O$ ;  $d$ -зоны металла лежат глубже относительно потолка валентной зоны в  $Ag_2O$ . Причину этих различий следует рассматривать как следствие анион-катионной гибридизации, обусловленное более диффузным характером  $4d$ -орбиталей серебра. Из распределений разностной плотности следует, что эта гибридизация приводит к переносу заряда от металла к кислороду и, что очень важно, к внутриатомному переносу  $d^{10}s^1 \rightarrow d^9s^1$ . Эффекты электронной корреляции приводят не только к появлению некоторой доли ковалентной составляющей химической связи  $Ag-O$  (в меньшей мере связи  $Cu-O$ ), но и к напылу электронной плотности в центр пустого тетраэдра, образованного катионами  $Cu^+$  ( $Ag^+$ ).

## Список литературы

- [1] G. Bednorz, K.A. Muller. *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64**, 189 (1986).
- [2] S. Yonezawa, Y. Maeno. *Phys. Rev. B* **72**, 180 504 (2005).
- [3] Zb. Wigniewski, R. Wigniewski, J.L. Nowinski. *Solid State Ionics* **157**, 275 (2003).
- [4] H. Takahashi, N. Rikitake, T. Sakuma, Y. Ishii. *Solid State Ionics* **168**, 93 (2004).
- [5] A. Dalvi, K. Shahi. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 813 (2003).
- [6] G. El-Damrawi. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6385 (1999).
- [7] D. Dutta, A. Chosh. *Phys. Rev. B* **72**, 024 201 (2005).
- [8] P. Pyykko. *Chem. Rev.* **97**, 597 (1997).
- [9] E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, R.A. Evarestov. *Phys. Rev. B* **56**, 7189 (1997).
- [10] J.M. Zuo, M. O’Keeffe, J.C.H. Spence. *Nature (London)* **401**, 49 (1999).
- [11] T. Lippmann, J.R. Schneider. *Acta Cryst. A* **56**, 575 (2000).
- [12] R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **67**, 5102 (2003).
- [13] M.T. Czyzyk, R.A. de Groot, G. Dalba, P. Fornasini, A. Kiesel, F. Rocca, E. Burattini. *Phys. Rev. B* **39**, 9831 (1989).
- [14] G.H. Hoflund, Z.F. Hazos. *Phys. Rev. B* **62**, 11 126 (2000).
- [15] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной, Б.А. Сечкарев. *ЖНиПФ* **47**, 33 (2002).
- [16] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter. *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [17] B. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [18] R.W. Jansen, O.F. Sankey. *Phys. Rev. B* **35**, 6520 (1987).
- [19] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. *Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 941 (1997).
- [20] Р.А. Эварестов. *Квантовохимические методы в теории твердого тела. Изд-во ЛГУ, Л.* (1982). 280 с.
- [21] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **4**, 126 (1998).
- [22] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **3**, 96 (2004).
- [23] L.H. Tjeng, M.B.J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, R.L. Johnson. *Phys. Rev. B* **41**, 3190 (1990).
- [24] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. *ФТТ* **45**, 37 (2003).