

Генезис энергетических зон из подрешеточных состояний в оксидах и сульфидах щелочно-земельных металлов

© Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, А.В. Кособуцкий, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2003 г.)

На основе теории функционала плотности методом псевдопотенциала в базисе локализованных орбиталей вычислены самосогласованные зонные спектры кристаллов и заряженных подрешеток оксидов и сульфидов щелочно-земельных металлов. Рассмотрены различные совместимые с электронейтральностью кристалла зарядовые состояния подрешеток включая крайние: нейтральные подрешетки, пустая металлическая и двукратно заряженная анионная. Показано, что валентные зоны кристаллов наиболее близки к валентным зонам двукратно заряженных анионных подрешеток, при этом соответствующие электронные плотности практически совпадают. Нижние зоны проводимости MgO и MgS также довольно близки для кристаллов и двукратно заряженных анионных подрешеток, однако в CaO и CaS имеются существенные расхождения. Это обусловлено различием вкладов анионов и катионов в зону проводимости этих кристаллов, зависящим от взаимного энергетического расположения незанятых p - и d -состояний.

Работа поддержана грантом УР.01.01.047 программы Университеты России.

В [1–3] развит метод подрешеток для исследования электронного строения кристаллических твердых тел. Показано, что формирование некоторых особенностей электронной плотности обусловлено дальнедействующим взаимодействием одинаковых атомов подрешеток. В качестве величины, характеризующей связь подрешеток, использована разностная плотность, полученная как результат вычитания из кристаллической электронной плотности плотностей всех подрешеток. Как показано в [1,3], для преимущественно ионных кристаллов гибридационные эффекты между подрешетками малы. Если в катионную подрешетку входят щелочные или щелочно-земельные металлы, то валентная электронная плотность формируется в основном состояниями аниона и для этого случая справедливо соотношение

$$|\rho_{cr}| \approx |\rho_A| \gg |\rho_{Me}| > |\Delta\rho|, \quad (1)$$

где ρ_{cr} , ρ_A , ρ_{Me} , $\Delta\rho$ — соответственно валентные электронные плотности кристалла, аниона, металла, разностная плотность. Поэтому следует ожидать, что зонные энергетические состояния кристалла близки к энергетическим состояниям подрешеток, а гибридационные эффекты между подрешетками могут быть учтены по теории возмущений. При этом желательно, чтобы возмущение было минимальным. Следует напомнить, что при выделении подрешеток принято такое распределение валентных электронов, которое обеспечивает их электронейтральность. Это приводит к тому, что заполнения состояний в подрешетках отличается от того, которое имеет место в кристалле. Возникает задача — найти изначальное перераспределение заряда между подрешетками, наиболее близкое к имеющему место в кристалле. Одним из путей решения этой задачи является следующий: варьируя числа заполнения анионной подрешетки, попытаться максимально приблизить ее валентный

зонный спектр к кристаллическому, что и обеспечит минимальное возмущающее воздействие подрешеточной гибридизации по крайней мере в этой области спектра. Далее выполняются расчеты энергетических состояний подрешетки металла с числами заполнения, обеспечивающими электронейтральность кристалла.

Для апробирования изложенной методики в качестве модельных объектов выбраны оксиды и сульфиды щелочно-земельных металлов с решеткой NaCl. Эти соединения представляют собой хороший пример гомологической группы кристаллов с предсказуемыми зависимостями физических и физико-химических свойств. Практический интерес к оксидам и сульфидам магния и кальция вызван их широким использованием в качестве огнеупорных материалов (MgO), компонентов стеклообразующих и стеклокерамикообразующих составов (CaO), высокоэффективных фото-, рентгено- и катодолуминофоров (MgS, CaS). Электронное строение оксидов и сульфидов щелочно-земельных металлов, прежде всего MgO, достаточно хорошо изучено. MgO служит модельным объектом для отработки всевозможных новых методов исследования электронного строения, и число теоретических работ по расчетам его зонного строения исчисляется десятками. Ссылки и основные результаты значительного числа расчетов зон MgO, выполненных к 1984 г., можно найти в [4]. Краткий обзор последних работ по всей группе соединений представлен в [5,6].

Вычисление зонной структуры и валентной электронной плотности кристаллов и подрешеток выполнено нами по методу функционала плотности с использованием псевдопотенциалов [7], соответствующая техника изложена в [8]. Дополнительно в базис включены виртуальные $3s$ -, $3p$ -атомные орбитали кислорода и $4s$ -, $4p$ -серы.

Вычисление электронных спектров и валентных плотностей анионных подрешеток выполнено при их раз-

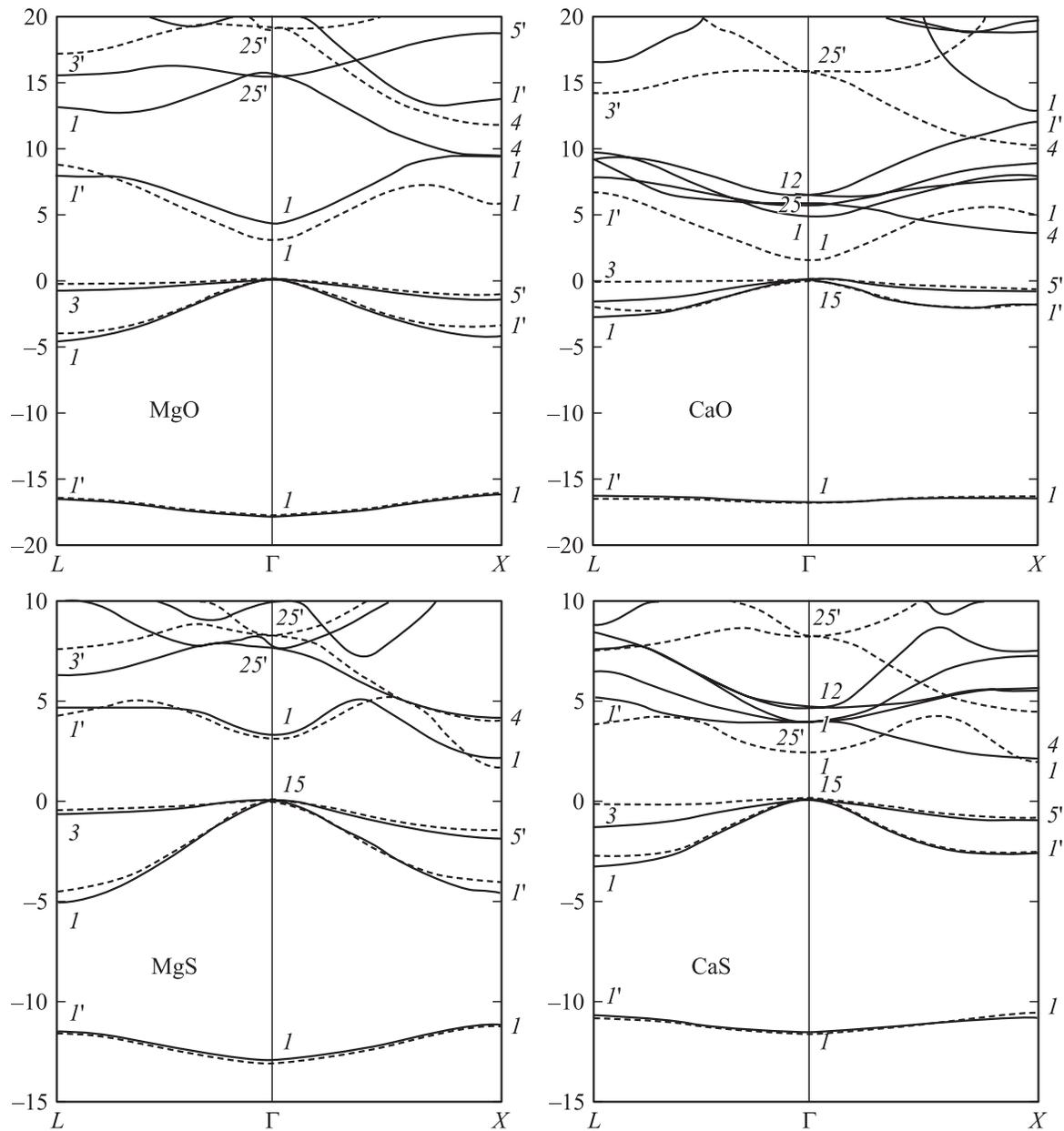


Рис. 1. Зонные спектры кристаллов МА (сплошные линии) и их заряженных подрешеток O^{2-} и S^{2-} (штриховые линии).

личных зарядовых состояниях. Для нейтральных подрешеток полные ширины валентных зон кристаллов и подрешеток оказались близкими, однако ширины валентных разрешенных зон в подрешетках почти вдвое меньше кристаллических. Валентные электронные плотности нейтральных анионных подрешеток качественно подобны соответствующим кристаллическим, расхождение имеет место только в численных значениях. Энергетические параметры валентных зон кристаллов и подрешеток оказались наиболее близкими друг к другу при полной передаче валентных электронов металла анионной подрешетке (см. таблицу). В таблице представлены также расчетные данные из работы [9]. Видно, что имеется удовлетворительное согласие между нашими результатами и результатами [9].

На рис. 1 представлены энергетические зонные спектры металл-анионных (МА) кристаллов и энергетические зонные спектры заряженных подрешеток O^{2-} , S^{2-} . На рисунке спектры кристаллов и подрешеток совмещены по вершинам верхних валентных зон, которые приняты за начало отсчета энергии. Из таблицы и рисунка видно, что валентные зоны кристаллов и заряженных подрешеток достаточно близки друг к другу. Из парциального анализа валентных состояний кристаллов следует, что нижняя валентная зона в основном сформирована s -состояниями аниона, максимальный вклад металла составляет до 10% в боковых точках зоны Бриллюэна. Что касается верхней валентной зоны, то здесь в боковых точках зоны Бриллюэна максимального вклада металла доходит до 30%. Именно

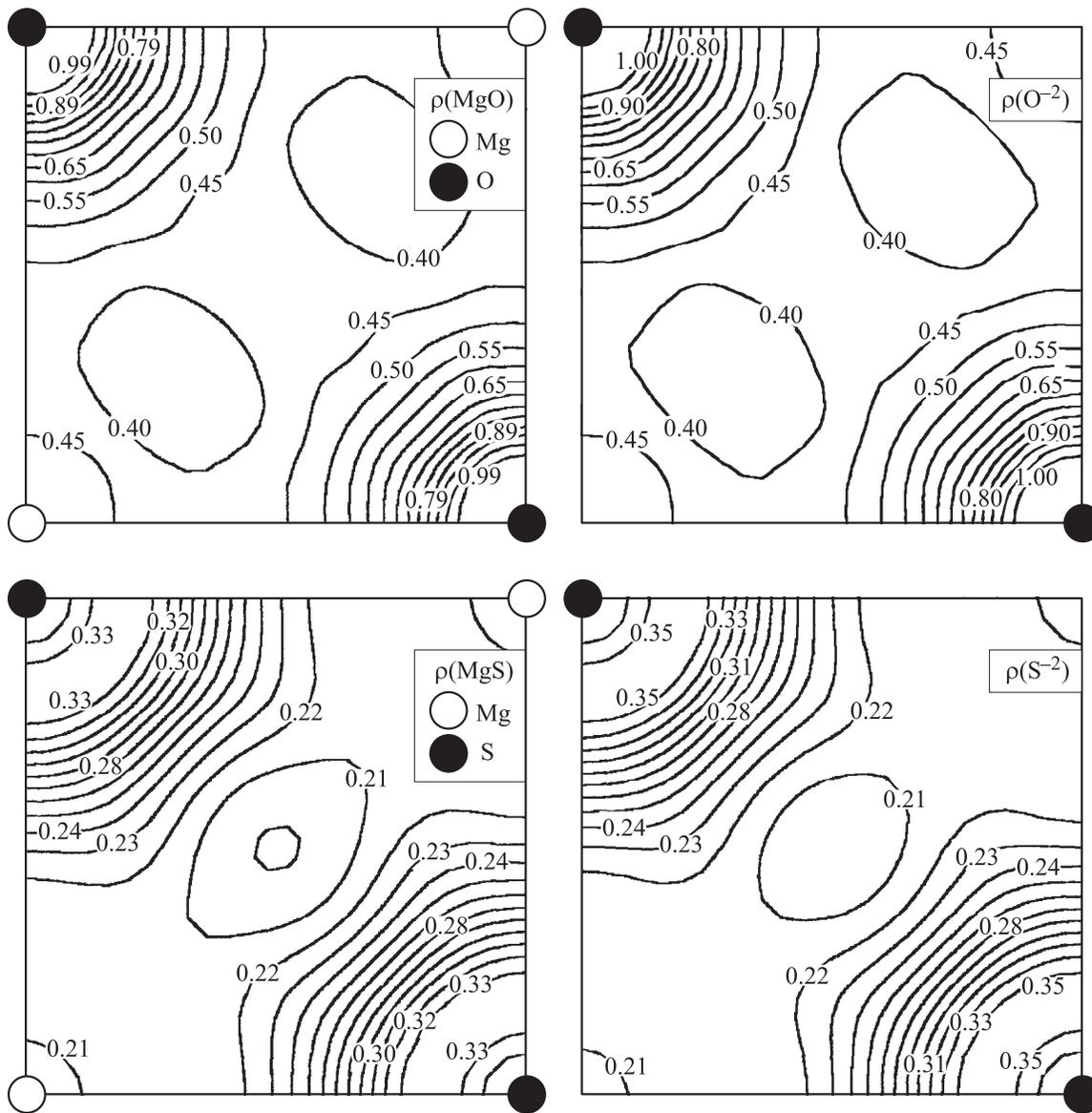


Рис. 2. Валентные электронные плотности кристаллов MgO и MgS и их заряженных подрешеток O^{-2} и S^{-2} .

этим вкладом и обусловлены отклонения численных значений параметров верхних валентных зон кристаллов и подрешеток, приведенных в таблице.

На рис. 2 на примере MgO и MgS представлены валентные электронные плотности кристаллов и заряженных подрешеток в плоскости (100) в единицах $e \text{ \AA}^{-3}$, e — заряд электрона. Здесь можно говорить о практически полном совпадении этих достаточно сложных функций. Для соединений с кальцием ситуация полностью аналогична. Каковы же причины практически полного совпадения валентных плотностей и некоторого расхождения параметров валентных зон (наиболее существенного для верхних валентных) и парциальных вкладов в них для кристаллов и подрешеток? Прежде всего, следует назвать факт, отмеченный в работе [1], где показано, что металл передает основную часть электронной плотности на позиции аниона. Вторая причина

носит более формальный характер: в случае заряженных подрешеток роль волновых функций металла играют виртуальные волновые функции аниона, которые и обеспечивают воспроизведение валентной электронной плотности и в той мере, в которой это возможно, структуру валентных энергетических зон. Иными словами, в условиях ограниченного базиса валентная электронная плотность воспроизводится лучше, чем энергетический спектр.

Обратимся теперь к зонам проводимости. Прежде всего, отметим удивительный факт — в кристалле MgS для заряженной подрешетки аниона достаточно хорошо воспроизведены две нижние зоны проводимости кристалла, несколько хуже — третья зона. В MgO ситуация с таким воспроизведением иная — неплохо воспроизведена нижняя зона проводимости в направлении $\Gamma-L$ и несколько хуже в направлении $\Gamma-X$. Для двух следую-

Энергетические параметры валентной зоны, ширины запрещенной зоны

Кристалл, подрешетка	Величины энергетических интервалов, eV					
	валентная зона					запрещенная зона
	LVB $\Gamma-L$	LVB $\Gamma-X$	HVB $\Gamma-L$	HVB $\Gamma-X$	Полная $\Delta E_{ВЗ}$	ΔE_g
MgO	1.1	1.5	4.6 5 [9]	4.3	17.8 16 [9]	4.6 $\Gamma_{15} - \Gamma_1$ 4.7 [9]
O ⁻²	1.1	1.4	4.0	3.4	17.7	2.9 $\Gamma_{15} - \Gamma_1$
MgS	1.5	2.0	5.0	4.4	13.0 13 [9]	2.2 $\Gamma_{15} - X_1$ 3.2 $\Gamma_{15} - \Gamma_1$ 2.6 [9] 3.5 [9]
S ⁻²	1.5	2.0	4.4	3.9	13.0	1.7 $\Gamma_{15} - X_1$ 3.2 $\Gamma_{15} - \Gamma_1$
CaO	0.5	0.3	2.8	1.9	16.9	3.5 $\Gamma_{15} - X_4$ 5.6 $\Gamma_{15} - \Gamma_1$
O ⁻²	0.4	0.6	2.2	1.9	16.9	1.5 $\Gamma_{15} - \Gamma_1$
CaS	0.7	0.7	3.3	2.6	11.4	2.1 $\Gamma_{15} - X_4$ 4.3 $\Gamma_{15} - \Gamma_1$
S ⁻²	0.7	1.0	2.8	2.5	11.5	2.0 $\Gamma_{15} - X_1$ 2.4 $\Gamma_{15} - \Gamma_1$

Примечание. LVB, HVB — ширины нижней и верхней валентных зон соответственно.

щих зон проводимости можно говорить о качественном подобии. Существенно сложнее ситуация в соединениях с кальцием, в которых вблизи дна зоны проводимости кристалла в точке Γ сгруппированы уровни Γ_1 , $\Gamma_{25'}$, Γ_{12} , в то время как в подрешетках O⁻² и S⁻² такой группировки нет.

Анализ состояний зоны проводимости кристалла MgS в сравнении с состояниями заряженной подрешетки S⁻² делался также в [9]. В этой работе получены результаты по энергетическому строению MgS и S⁻², подобные приведенным на рис. 1, и на этом основании делается вывод о том, что состояния зоны проводимости имеют полную анионную природу, а металл служит только как стабилизатор кристаллической решетки. К сожалению, в [9] не выполнен соответствующий анализ для кристалла MgO, для которого приведен только кристаллический зонный спектр. На наш взгляд, согласиться с выводами работы [9] можно только частично. Парциальный анализ состояний зоны проводимости в MgS показывает, что действительно в точке L зоны Бриллюэна и на линии $\Gamma-L$ вклад состояний аниона оказывается больше 90%, отсюда понятна близость вдоль этой линии первой зоны проводимости кристалла и подрешетки S⁻². Вдоль линии $\Gamma-X$ имеет место почти равный вклад металла и аниона в состояния этой зоны. В то же время в центре зоны Бриллюэна преобладающим является вклад металла. Для следующих зон проводимости вклад состояний металла и аниона меняется в пределах от 10 до 90% вдоль различных направлений зоны Бриллюэна.

В соединениях CaO и CaS близкое расположение энергетических уровней Γ_1 , $\Gamma_{25'}$ и Γ_{12} вблизи дна зоны проводимости для кристалла обусловлено существенной гибридизацией виртуальных p - и d -состояний металла и аниона, при этом в центре зоны Бриллюэна основной эффект обуславливают d -состояния. Именно поэтому эта особенность и не воспроизводится состояниями

заряженных подрешеток O⁻² и S⁻². Таким образом, в сульфидах и оксидах парциальные вклады аниона и катиона в зону проводимости зависят от взаимного расположения их виртуальных состояний. В случае соединений с магнием можно говорить о значительной анионной природе нижних зон проводимости, в то время как для случая соединений с кальцием — нет.

В результате установлено, что валентные зоны двукратно заряженных анионных подрешеток оксидов и сульфидов щелочно-земельных металлов достаточно близки к валентным зонам кристаллов, при этом соответствующие электронные плотности практически совпадают. Зоны проводимости кристаллов и заряженных подрешеток могут быть как близкими друг к другу, так и существенно различаться в зависимости от степени гибридизации кристаллических орбиталей анионов и катионов.

Список литературы

- [1] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ЖСХ **42**, 5, 860 (2001).
- [2] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ФТТ **43**, 11, 1984 (2001).
- [3] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ФТТ **45**, 1, 37 (2003).
- [4] O.E. Tauran, M. Srpinglorg, N.E. Christensent. Solid State Commun. **55**, 4, 351 (1985).
- [5] V.A. Sashin, H.E. Dorsel, M.A. Bolorizaden, S.A. Camey, M.Y. Ford. J. Chem. Phys. **113**, 18, 8175 (2000).
- [6] Ю.Н. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **8**, 104 (2000).
- [7] G.V. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Phys. Rev. B **26**, 8, 4199 (1982).
- [8] Ю.Г. Журавлев, Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **3**, 96 (2000).
- [9] P.K. de Boer, R.A. de Groot. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 10241 (1998).