

03,04

# Электронная структура и ее дифференциальные характеристики для кристаллов OR-AgInS<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>

© А.Б. Гордиенко, Д.И. Филиппов<sup>†</sup>

Кемеровский государственный университет,  
Кемерово, Россия

<sup>†</sup> E-mail: filippovdaniil@gmail.com

(Поступила в Редакцию 13 ноября 2017 г.)

В рамках теории функционала плотности с использованием базиса численных псевдоатомных орбиталей выполнены расчеты электронной структуры орторомбической модификации сульфида серебра–индия и оксида титана в структуре рутила в LDA и GGA приближениях. Рассмотрены особенности их зонных спектров и характер химической связи. Выполнен сравнительный анализ полученных значений ширины запрещенной зоны и эффективных масс тяжелых электронов и дырок, вычисленных в центре зоны Бриллюэна на основе аналитических производных одноэлектронных энергий.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45777.325

## 1. Введение

Кристаллы AgInS<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, в силу своих исключительных оптических свойств, высокой химической стабильности и нетоксичности, в настоящее время широко применяются в оптоэлектронике, как материалы для изготовления фотоэлементов [1–3] и светодиодов [4–6]. В последнее время, особый интерес стал уделяться высокотемпературной орторомбической фазе OR-AgInS<sub>2</sub>, которая изучена менее хорошо, по сравнению с тетрагональной CH-AgInS<sub>2</sub>. Это обусловлено тем, что у данной модификации не так давно были обнаружены отличные фотокаталитические свойства [7–9], заметно превосходящие другие фотокатализаторы, вроде TiO<sub>2</sub>. Однако, несмотря на то что для данного соединения уже было проведено множество экспериментальных исследований, теоретических работ, направленных на изучение его электронной структуры, все еще очень мало [10,11].

Для корректного описания явлений переноса в полупроводниках, а также оценки термоэлектрических и оптоэлектронных свойств последних, необходимо знание точных значений эффективных масс электронов и дырок [12–14], которые очень сложно получить стандартными расчетными методами. Последнее связано с тем, что существующие численные методы расчета производных либо неустойчивы (метод конечных разностей), либо очень сильно зависят от выбора начального приближения (метод Ванье-интерполяции [15]). При вычислении аналитических производных от одноэлектронных энергий основная трудность заключается в том, что рассматриваемая зависимость является неявной, так как дифференцируемая величина является результатом предшествующих вычислений для заданного значения волнового вектора **k**. И несмотря на то что данная проблема рассматривается уже достаточно долго, в частности, в работах [16,17], она остается актуальной и по сей день [18].

Целью настоящей работы было изучение электронной структуры перспективного фотокатализатора OR-AgInS<sub>2</sub> и хорошо изученного кристалла TiO<sub>2</sub> в структуре рутила. В работе рассматриваются их зонные спектры, распределения плотности состояний, карты электронной плотности, а также значения эффективных масс тяжелых электронов и дырок, вычисленных в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна на основе аналитических производных  $E_{nk}^{k_\alpha, k_\beta}$  из первых принципов.

## 2. Кристаллическая структура

Кристалл AgInS<sub>2</sub> в высокотемпературной вюрцитоподобной модификации (фазовый переход в которую происходит при температуре  $\sim 620^\circ\text{C}$  [19]) обладает орторомбической ячейкой ( $a \sim 6.997 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 8.273 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 6.694 \text{ \AA}$  [19]) с пространственной группой симметрии  $Pna2_1$ . В элементарной ячейке кристалла (рис. 1) содержится 4 формульных единицы (16 атомов). Диоксид титана TiO<sub>2</sub> в структуре рутила обладает тетрагональной ячейкой ( $a \sim 2.957 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 4.594 \text{ \AA}$  [20], простран-

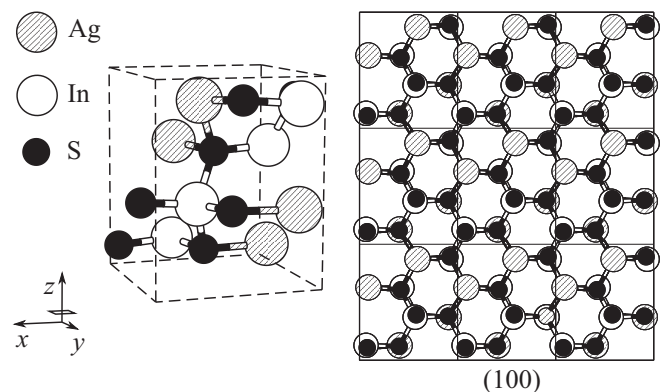


Рис. 1. Элементарная ячейка OR-AgInS<sub>2</sub> и проекция ее расширенной версии на плоскость (100).

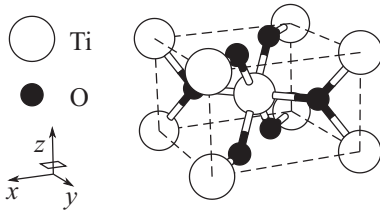


Рис. 2. Элементарная ячейка  $\text{TiO}_2$  в структуре рутила.

ственная группа симметрии  $P4_2/mmm$ ). В элементарной ячейке кристалла (рис. 2) содержится 2 формульных единицы; каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода.

### 3. Метод расчета

Все расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности [21,22] с использованием базиса численных псевдоатомных орбиталей (PAO) [23–25]. Вычисления проводились в двух приближениях: локальном по плотности LDA (PZ81 [26]) и обобщенном градиентном meta-GGA (TB-mBJ [27]). Псевдоатомные базисы были получены на основе сепарабельных NGH-псевдопотенциалов [28,29]. Распределения электронной плотности вычислялись при помощи метода специальных точек [30] в схеме  $2 \times 2 \times 2$ . В табл. 1 приведены остальные параметры расчетной схемы, использовавшиеся для вычислений. Кристаллическая волновая функция в базисе PAO записывается в следующей форме:

$$\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \Phi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$\Phi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{a}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}+\mathbf{t}_{\mu})} \Phi_{\mu}^{\text{PAO}}(\mathbf{r} - \mathbf{a} - \mathbf{t}_{\mu}), \quad (2)$$

где  $\Omega$  — объем кристалла, а вектор  $\mathbf{t}_{\mu}$  задает положение атомов внутри элементарной ячейки. Вследствие того, что данный базис является неортогональным и неполным, выражение для аналитических производных, которое следует из теоремы Геллмана–Фейнмана, становится неприменимым. В настоящей работе для вычисления последних были получены соответствующие расчетные формулы. Выражения для производных первого порядка были выведены путем прямого дифференцирования

Таблица 1. Параметры расчетной схемы: состав базисов PAO, максимальные энергии плоских волн и их общее число в разложении базисных функций

Кристалл	Базис PAO	$E_{\text{cut}}$ , Ry	$N_{\text{PW}}$
$\text{TiO}_2$	<i>ssddp, ssppd</i>	81.0	~ 5200
OR-AgInS <sub>2</sub>	<i>ssdd, ssppd, ssppd</i>	144.0	~ 76000

основного уравнения зонной теории

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

и использования решения обобщенной задачи на собственные значения

$$\sum_i [H_{i\mathbf{j}\mathbf{k}} - E_{\mathbf{n}\mathbf{k}} S_{i\mathbf{j}\mathbf{k}}] C_{j\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = 0, \quad (4)$$

где  $H_{i\mathbf{j}\mathbf{k}}$  и  $S_{i\mathbf{j}\mathbf{k}}$  — матрицы гамильтониана и перекрытия

$$H_{i\mathbf{j}\mathbf{k}} = \langle \Phi_{i\mathbf{k}} | \hat{H} | \Phi_{j\mathbf{k}} \rangle, \quad S_{i\mathbf{j}\mathbf{k}} = \langle \Phi_{i\mathbf{k}} | \Phi_{j\mathbf{k}} \rangle. \quad (5)$$

При выводе вторых производных использовалась параметризация собственных векторов, предложенная в работе [31]. В итоге были получены следующие выражения для первых и вторых аналитических производных

$$E_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{k_{\alpha}} = \sum_{i,j} C_{in}^*(\mathbf{k}) [H_{i\mathbf{j}\mathbf{k}}^{k_{\alpha}} - E_{\mathbf{n}\mathbf{k}} S_{i\mathbf{j}\mathbf{k}}^{k_{\alpha}}] C_{jn}(\mathbf{k}), \quad (6)$$

$$E_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{k_{\alpha}, k_{\beta}} = [\mathcal{H}_{nm}^{k_{\beta}, k_{\alpha}} - E_{\mathbf{n}\mathbf{k}} S_{nm}^{k_{\beta}, k_{\alpha}}] - E_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{k_{\beta}} S_{nm}^{k_{\alpha}} - E_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{k_{\alpha}} S_{nm}^{k_{\beta}} + 2\mathcal{R} \sum_{l \neq n} \frac{[\mathcal{H}_{nl}^{k_{\alpha}} - E_{\mathbf{n}\mathbf{k}} S_{nl}^{k_{\alpha}}] [\mathcal{H}_{ln}^{k_{\beta}} - E_{\mathbf{n}\mathbf{k}} S_{ln}^{k_{\beta}}]}{E_{\mathbf{n}\mathbf{k}} - E_{l\mathbf{k}}}, \quad (7)$$

где были введены следующие обозначения:

$$\mathcal{H}_{nm}^{k_{\beta}, k_{\alpha}} = \sum_{i,j} C_{in}^*(\mathbf{k}) H_{i\mathbf{j}\mathbf{k}}^{k_{\beta}, k_{\alpha}} C_{jm}(\mathbf{k}), \quad (8)$$

$$S_{nm}^{k_{\beta}, k_{\alpha}} = \sum_{i,j} C_{in}^*(\mathbf{k}) S_{i\mathbf{j}\mathbf{k}}^{k_{\beta}, k_{\alpha}} C_{jm}(\mathbf{k}). \quad (9)$$

Следует отметить, что выражения (6) и (7) в такой форме уже были получены ранее, в частности, в работе [32], где рассматривался способ учета неполноты базиса в рамках  $k \cdot p$  метода.

Значения эффективных масс электронов и дырок вычислялись с использованием известного соотношения (для атомных единиц):

$$m_{\alpha\beta}^* = (E_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{k_{\alpha}, k_{\beta}})^{-1}. \quad (10)$$

### 4. Результаты и обсуждение

На рис. 3, 4 приведены зонные спектры и распределения полной и частичной плотности состояний для кристалла  $\text{TiO}_2$ . За начало отсчета энергий выбрана вершина валентной зоны. Обозначения точек высокой симметрии зоны Бриллюэна соответствуют [33]. Валентная область зонной структуры содержит 16 зон, разделенных на 2 изолированных группы; первая группа из 4 энергетических уровней, располагающаяся на расстоянии ~ 17 eV от вершины валентной зоны, соответствует  $s$ -состояниям атомов кислорода, что хорошо видно из спектра частичной плотности состояний. Вторая

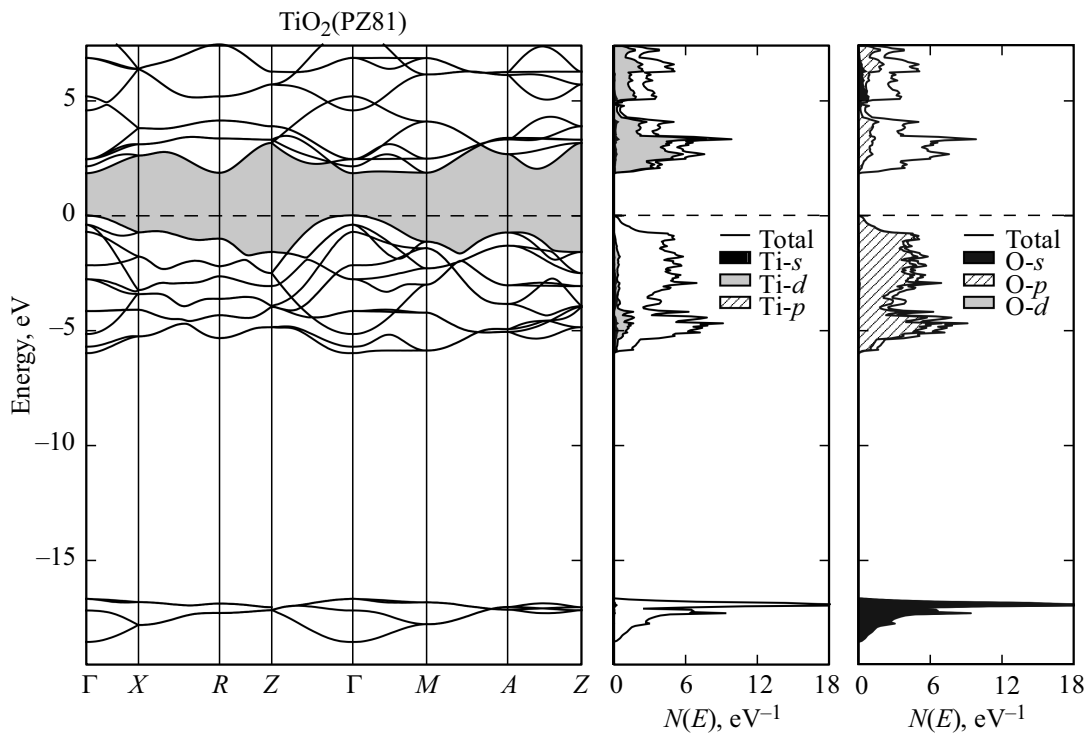


Рис. 3. Зонная структура и распределение полной и частичной плотности состояний  $TiO_2$  (LDA приближение).

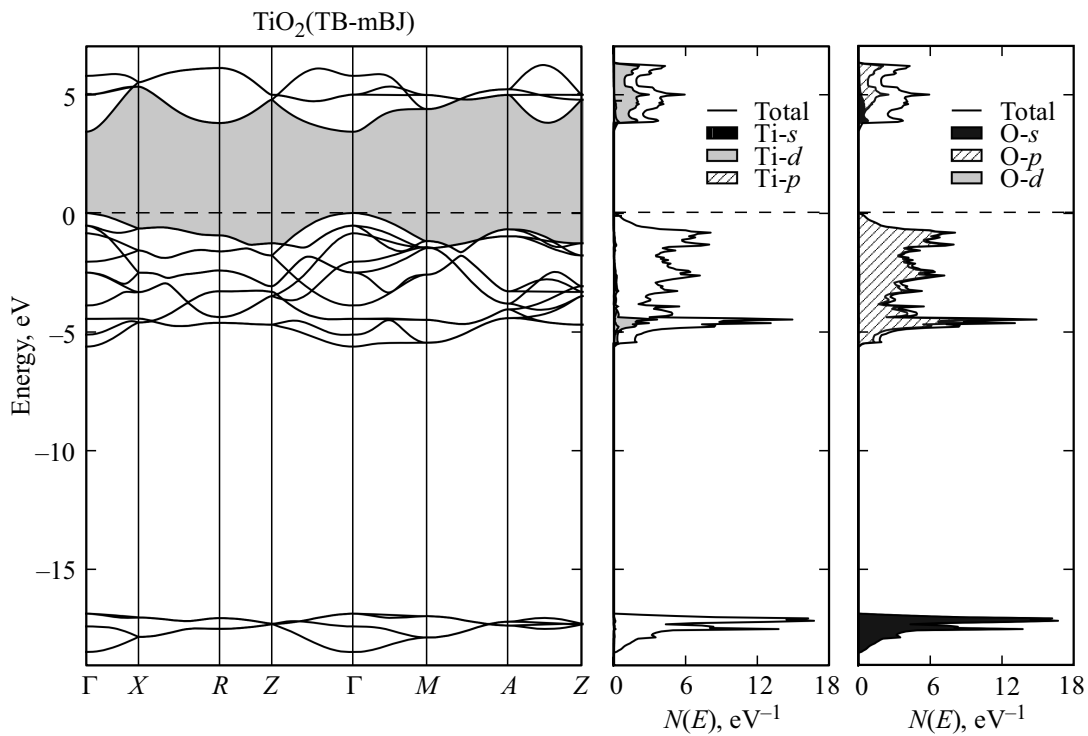
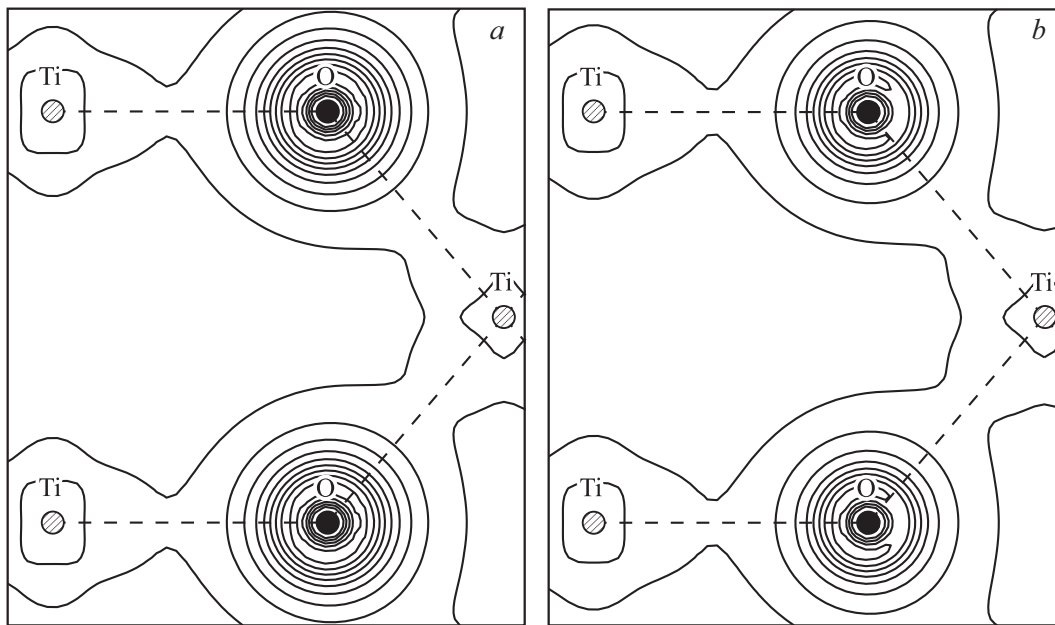


Рис. 4. Зонная структура и распределение полной и частичной плотности состояний  $TiO_2$  (GGA приближение).

группа из 12 зон образует верхнюю часть валентной зоны с шириной в  $\sim 5.99$  eV для LDA приближения и  $\sim 5.62$  eV для GGA и состоит практически полностью из  $p$ -состояний атомов кислорода. При этом в области  $-5$  eV присутствуют также и вклады  $d$ -состояний атомов

титана, что говорит о наличии слабой ковалентной составляющей химической связи у данного кристалла. Последнее также хорошо видно из рассмотрения карт полной и частичной электронной плотности, представленных на рис. 5: несмотря на то что основной



**Рис. 5.** Электронная плотность  $\text{TiO}_2$  в плоскости  $(\bar{1}10)$ : (a) — полная валентная; (b) — парциальная от группы из 12 зон валентной области.

заряд сосредоточен вокруг атомов кислорода, можно выделить общие контуры, связывающие первые с атомами титана. Дно зоны проводимости  $\text{TiO}_2$  по своей структуре типично для соединений с преобладающим ионным характером химической связи и строится преимущественно из  $d$ -состояний титана, с небольшими вкладами от  $p$ -состояний атомов кислорода.

Кристалл OR-AgInS<sub>2</sub>, напротив, является преимущественно ковалентным соединением, что хорошо видно из рассмотрения представленных на рис. 6, 7 зонных спектров и распределений плотности состояний. В валентной области данного кристалла содержится 72 зоны, которые можно разделить на 4 изолированных группы; в самую нижнюю группу входят 20 зон со смешанным характером: наибольший вклад в построение данной полосы вносят  $d$ -состояния атомов индия, с небольшой составляющей от  $s$ -состояний атомов аниона. Чуть выше располагается группа из 8 зон, соответствующих  $s$ -состояниям атомов серы. В области  $-6$  eV находится группа из четырех зон, обусловленная как  $s$ -состояниями атомов индия, так и  $sp$ -состояниями аниона. Данная группа отделяется от вышестоящих зон валентной области небольшим интервалом в  $\sim 0.32$  eV для LDA приближения и  $\sim 0.24$  eV для GGA. В последнюю и самую сложную по составу группу входят 40 зон с существенной гибридизацией  $d$ -состояний атомов серебра и  $p$ -состояний атомов серы. Ширина данной полосы составляет  $\sim 4.57$  eV для LDA приближения и  $\sim 3.92$  eV для GGA. Дно зоны проводимости также обладает смешанным характером с равноценными вкладами  $s$ -состояний атомов индия и серы. Ковалентный характер химической связи данного кристалла проявля-

ется на распределениях электронной плотности (рис. 8): несмотря на то что атомы серебра и индия отстоят от плоскости рисунка на расстоянии в  $\sim 0.8$  Å, существуют общие контуры, связывающие их с атомами серы и образующие „скелетную“ структуру.

В табл. 2 приведены полученные значения ширины запрещенной зоны для обоих кристаллов, в сравнении с результатами из других работ. Видно, что полученные значения  $E_g$  достаточно хорошо согласуются с результатами теоретических вычислений других авторов, и на-

**Таблица 2.** Полученные значения  $E_g$ , в сравнении с экспериментальными значениями, а также результатами других теоретических работ

Кристалл	Настоящая работа		$E_g^{\text{theor}}$ , eV	$E_g^{\text{exper}}$ , eV
	$E_g^{\text{LDA}}$ , eV	$E_g^{\text{GGA}}$ , eV		
$\text{TiO}_2$	1.83	3.41	$3.36^{\text{GGA}}$ [34]	3.3 [35]
OR-AgInS <sub>2</sub>	0.73	1.63	$0.96^{\text{GGA}}$ [10]	1.98 [36]

**Таблица 3.** Эффективные массы тяжелых электронов и дырок  $\text{TiO}_2$ , посчитанные в точке  $\Gamma$ , в сравнении с результатами из работы [34]

	Настоящая работа				$ m^{*\text{theor}}/m_0 $ , [34]	
	$ m^{*\text{LDA}}/m_0 $		$ m^{*\text{GGA}}/m_0 $		$\parallel$	$\perp$
	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$		
Электроны	0.47	0.96	3.08	0.41	3.36	0.42
Дырки	4.72	3.10	2.95	2.12	0.93	1.62

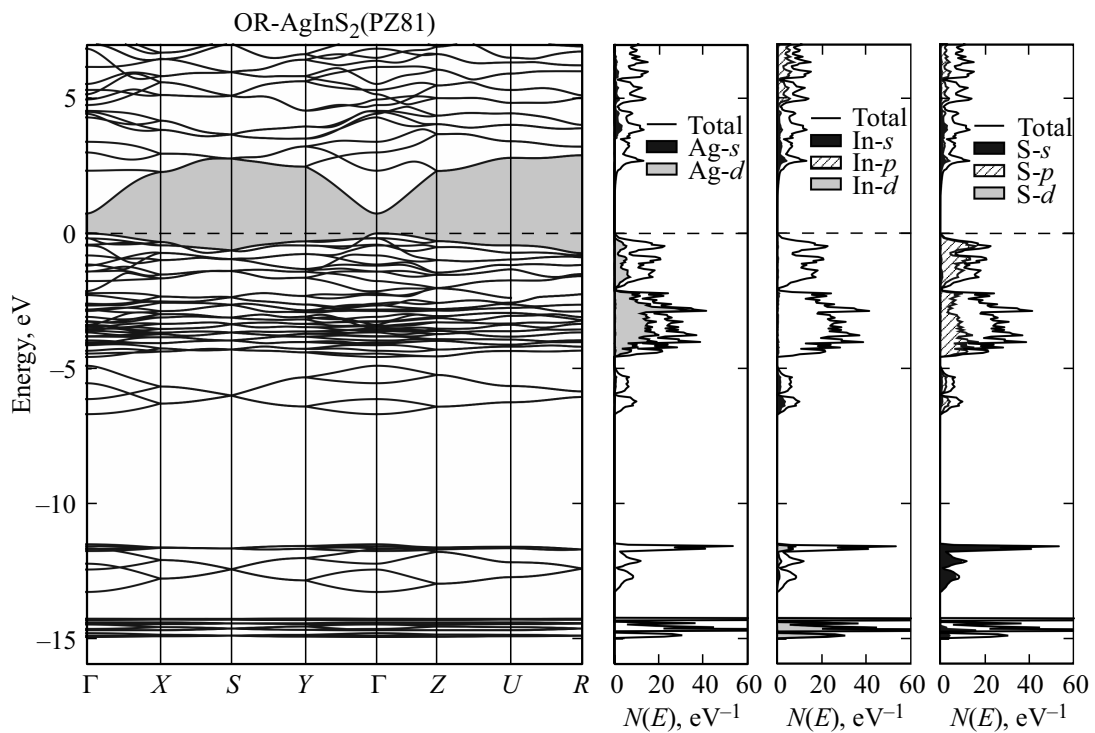


Рис. 6. Зонная структура и распределение полной и частичной плотности состояний OR-AgInS<sub>2</sub> (LDA приближение).

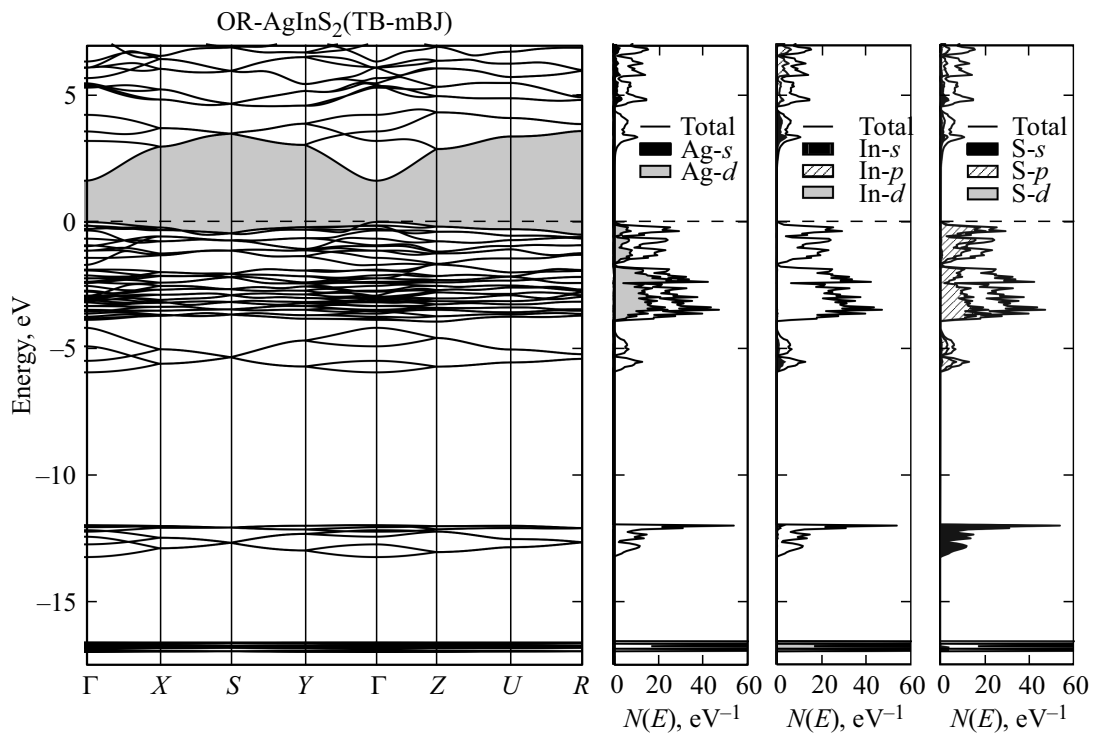
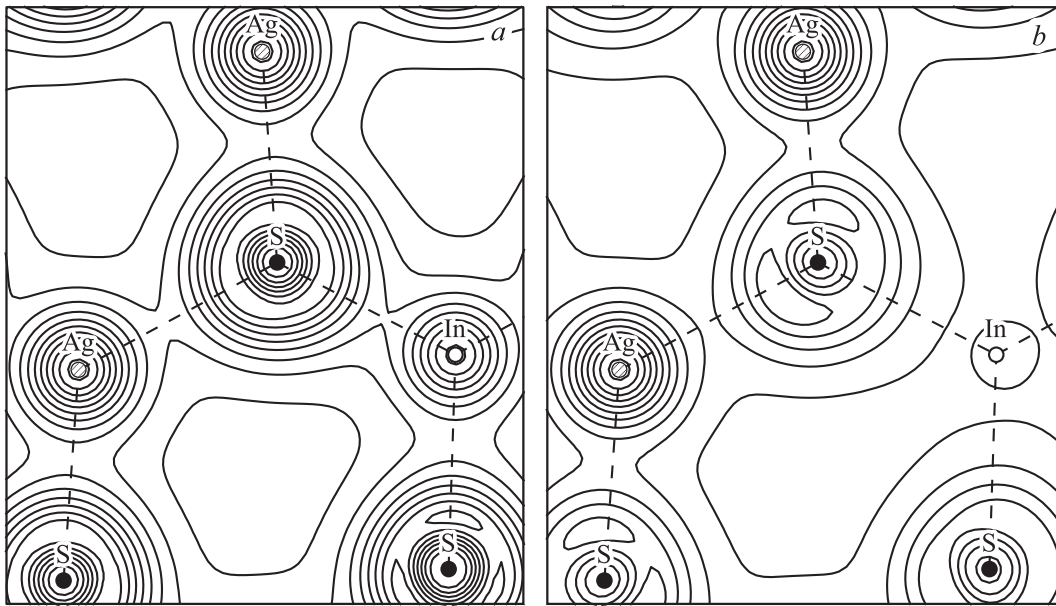


Рис. 7. Зонная структура и распределение полной и частичной плотности состояний OR-AgInS<sub>2</sub> (GGA приближение).

ходятся в приемлемом согласии с экспериментальными значениями.

В табл. 3 приведены полученные значения эффективных масс тяжелых электронов и дырок для оксида титана. Первые находятся в приемлемом согласии с ре-

зультатом работы [34], где проводились аналогичные вычисления в рамках GGA приближения. Можно заметить, что полученные значения продольной и поперечной эффективных масс тяжелых электронов очень сильно отличаются для локального и градиентного приближе-



**Рис. 8.** Электронная плотность OR-AgInS<sub>2</sub> в плоскости (100): (a) — полная валентная; (b) — частичная от группы из 40 валентной области.

**Таблица 4.** Анизотропия эффективных масс тяжелых электронов и дырок OR-AgInS<sub>2</sub>, в сравнении с результатами аналогичных вычислений из работы [10]

	Электроны		Дырки		Электроны, [10]	Дырки, [10]
	LDA	GGA	LDA	GGA		
$ m_{100}/m_0 $	0.088	0.189	0.092	0.210	0.15	0.17
$ m_{010}/m_0 $	0.106	0.201	3.424	10.042	0.16	3.25
$ m_{001}/m_0 $	0.101	0.195	1.536	2.140	0.14	2.27

ния. Это связано с известной особенностью потенциала Бекке–Джонсона, которая заключается в существенной перестройке состояний дна зоны проводимости [27]. Последнее хорошо видно из сравнения зонных спектров на рис. 3 и 4. Кроме того, схема ТВ-mBJ обладает общей тенденцией к уменьшению дисперсии энергетических зон, что приводит к увеличению значений эффективных масс в сравнении с LDA результатами.

Для кристалла AgInS<sub>2</sub> значения эффективных масс тяжелых электронов и дырок приведены в табл. 4, вместе с результатом из работы [10], где проводились аналогичные вычисления в рамках GGA приближения. Видно, что анизотропия полученных значений находится в хорошем согласии для последнего.

## 5. Заключение

В настоящей работе было проведено теоретическое исследование электронной структуры кристаллов TiO<sub>2</sub> и OR-AgInS<sub>2</sub> в рамках теории функционала плотно-

сти с использованием базиса численных псевдоатомных орбиталей и двух приближений для учета эффектов обмена и корреляции: получены зонные спектры, распределения полной и частичной плотности состояний, а также электронной плотности. Показано, что оксид титана обладает преимущественно ионным характером химической связи, а сульфид серебра–индия — преимущественно ковалентным. Вычислены значения эффективных масс тяжелых электронов и дырок на основе аналитических производных второго порядка от одноэлектронных энергий. Показано, что данные величины находятся в приемлемом согласии с результатами теоретических вычислений других авторов. Полученные значения ширины запрещенной зоны достаточно хорошо согласуются с результатами других теоретических работ и находятся в приемлемом согласии с экспериментальными значениями.

## Список литературы

- [1] K.-C. Cheng, W.-C. Law, K.-T. Yong, J.S. Nevins, D.F. Watson, H.-P. Ho, P.N. Prasad. *Chem. Phys. Lett.* **515**, 254 (2011).
- [2] M.A. Sunil, N. Thota, K. Deepa, N. Jampana. *Thin Solid Films* **595**, 5 (2015).
- [3] D.Y. Rahman, M. Rokhmat, E. Yuliza, E. Sustini, M. Abdullah. *Int. J. Energy Environ. Eng.* **7**, 289 (2016).
- [4] Z. Zhi-Feng, D. Zhen-Bo, L. Chun-Jun, Z. Meng-Xin, X. Deng-Hui. *Displays* **24**, 231 (2003).
- [5] C. Ruan, Y. Zhang, M. Lu, C. Ji, C. Sun, X. Chen, H. Chen, V.L. Colvin, W.W. Yu. *Nanomaterials* **6**, (2016).
- [6] P. Zhu, H. Zhu, W. Qin, B.H. Dantas, W. Sun, C.-K. Tan, N. Tansu. *J. Appl. Phys.* **119**, 124305 (2016).
- [7] I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13406 (2004).

- [8] W. Zhang, D. Li, Z. Chen, M. Sun, W. Li, Q. Lin, X. Fu. *Mater. Res. Bull.* **46**, 975 (2011).
- [9] J. Sun, G. Chen, G. Xiong, J. Pei, H. Dong. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 10731 (2013).
- [10] H. Dan, P. Clas. *Chem. Phys. Lett.* **591**, 189 (2014).
- [11] J. Liu, S. Chen, Q. Liu, Y. Zhu, Y. Lu. *Comput. Mater. Sci.* **91**, 159 (2014).
- [12] P. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, Berlin, Heidelberg. (2010). 778 p.
- [13] S. Wang, Z. Wang, W. Setyawan, N. Mingo, S. Curtarolo. *Phys. Rev. X* **1**, 021012 (2011).
- [14] M.R. Filip, C. Verdi, F. Giustino. *J. Phys. Chem. C* **119**, 25209 (2015).
- [15] J.R. Yates, X. Wang, D. Vanderbilt, I. Souza. *Phys. Rev. B* **75**, 195121 (2007).
- [16] J.M. Luttinger, W. Kohn. *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955).
- [17] E.O. Kane. *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 249 (1957).
- [18] J. Laflamme Janssen, Y. Gillet, S. Poncé, A. Martin, M. Torrent, X. Gonze. *Phys. Rev. B* **93**, 205147 (2016).
- [19] G. Delgado, A. Mora, C. Pineda, T. Tinoco. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2507 (2001).
- [20] X. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza. *J. Solid State Chem.* **169**, 176 (2002).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [22] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [23] R.W. Jansen, O.F. Sankey. *Phys. Rev. B* **36**, 6520 (1987).
- [24] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **40**, 54 (1997).
- [25] A.B. Gordienko, A.S. Poplavnoi. *Phys. Status Solidi B* **202**, 941 (1997).
- [26] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [27] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [28] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [29] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [31] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.S. Binkley. *Int. J. Quantum Chem.* **16**, 225 (1979).
- [32] T.B. Boykin. *Phys. Rev. B* **52**, 16317 (1995).
- [33] О. Ковалев. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп: справочное руководство*. Наука, М. (1986). 366 с.
- [34] D. Maofeng, P. Clas. *J. Appl. Phys.* **113**, 083703 (2013).
- [35] T. Yasuhisa, S. Shik, I. Takehiko, E. Takeo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 347 (1994).
- [36] J.L. Shay, B. Tell, L.M. Schiavone, H.M. Kasper. *Phys. Rev. B* **9**, 1719 (1974).