

03

Электронная структура кристалла CuBS_2

© Ю.М. Басалаев, А.Б. Гордиенко, С.И. Филиппов

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: ymbas@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2012 г.)

В рамках теории функционала плотности вычислены зонная структура и спектры полной и проектированной плотности состояний нового кристалла из семейства халькопирита CuBS_2 . Установлено, что кристалл является псевдопрямоугольным, а наилучшая теоретическая оценка оптической ширины запрещенной зоны составляет 3.44 eV. Верхняя валентная зона кристалла CuBS_2 содержит в основном вклады p -состояний атомов S и d -состояний атомов Cu. Кристаллическое расщепление составляет 0.2 eV. Дно зоны проводимости формируется в основном sp -состояниями атомов бора и серы с примесью s -состояний атомов меди.

1. Введение

Не так давно появилось сообщение [1] о синтезе под высоким давлением (3 GPa) и при высокой температуре (700–900°C) нового кристалла из семейства халькопирита (CuFeS_2) с химической формулой CuBS_2 (тиоборат меди). Для синтезированного кристалла CuBS_2 с помощью метода Ритвелда были установлены параметры тетрагональной кристаллической ячейки $a = 0.5044(1)$ nm и $c = 0.8947(2)$ nm. Особенностью данного соединения является наличие катионных тетраэдров BS_4 . Также авторами [1] с помощью спектров отражения в видимом и прилегающем к нему ультрафиолетовом диапазоне была определена оптическая ширина запрещенной зоны $E_g = 3.61$ eV, что характеризует кристалл CuBS_2 как широкозонный кристалл семейств $A^1B^3C_2^6$.

Основной целью настоящей работы является исследование электронного строения кристалла CuBS_2 в рамках теории функционала плотности.

2. Кристаллическая структура

Симметрия алмазоподобных кристаллов с решеткой халькопирита определяется пространственной группой $I-42d$ (или D_{2d}^{12} , № 122). Кристаллическая ячейка кристалла CuBS_2 со структурой халькопирита представлена на рис. 1. В элементарной ячейке CuBS_2 содержится восемь атомов (две формульные единицы). Атомы Cu и B упорядоченно расположены в катионных подрешетках, образуя в пространстве кристалла „катионные тетраэдры“ CuS_4 и BS_4 , связанные между собой атомами серы, которые в свою очередь образуют „анионные тетраэдры“ Cu_2SB_2 , где в центре находится атом S, а вокруг него, в вершинах тетраэдра, упорядоченно размещены по два атома Cu и B (см. рис. 1). Длины химических связей $R_{\text{Cu-S}}$ и $R_{\text{B-S}}$ равны 0.2293 и 0.1943 nm соответственно [1].

В группе халькогенидов $A^1B^3C_2^6$ кристалл CuBS_2 имеет наибольшее тетрагональное сжатие ($c/a = 1.774$), подобно кристаллу MgSiP_2 ($c/a = 1.766$ [2]) в группе пниктидов $A^2B^4C_2^5$. Отклонение отношения параметров кристаллической решетки $\gamma = c/a$ от идеального значения 2.0, как и смещение анионов (атомы S) из симметричного положения (0.25, 0.25, 0.125), характеризуемое параметром $u = 0.3083(5)$ [1], в тиоборате меди с геометрической точки зрения обусловлено значительным различием размеров катионов Cu и B ($r_{\text{B}}/r_{\text{Cu}} \sim 1.4$). Эта особенность, по мнению авторов [1], не позволяет синтезировать CuBS_2 при нормальных условиях: стабилизации и упорядочения атомов бора можно добиться лишь при высоком давлении.

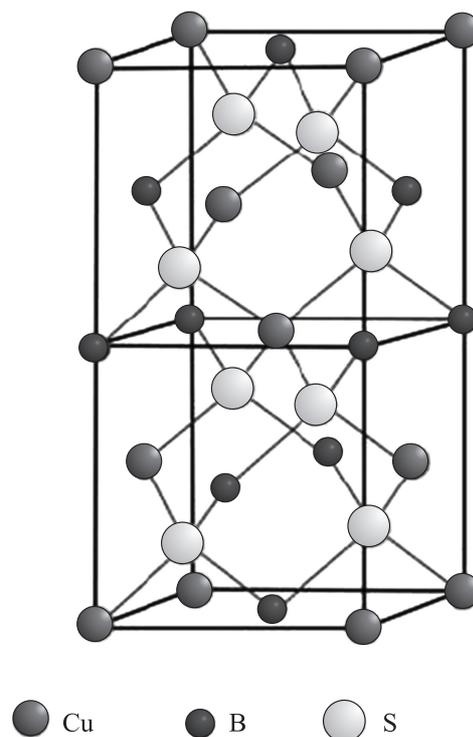


Рис. 1. Кристаллическая структура CuBS_2 .

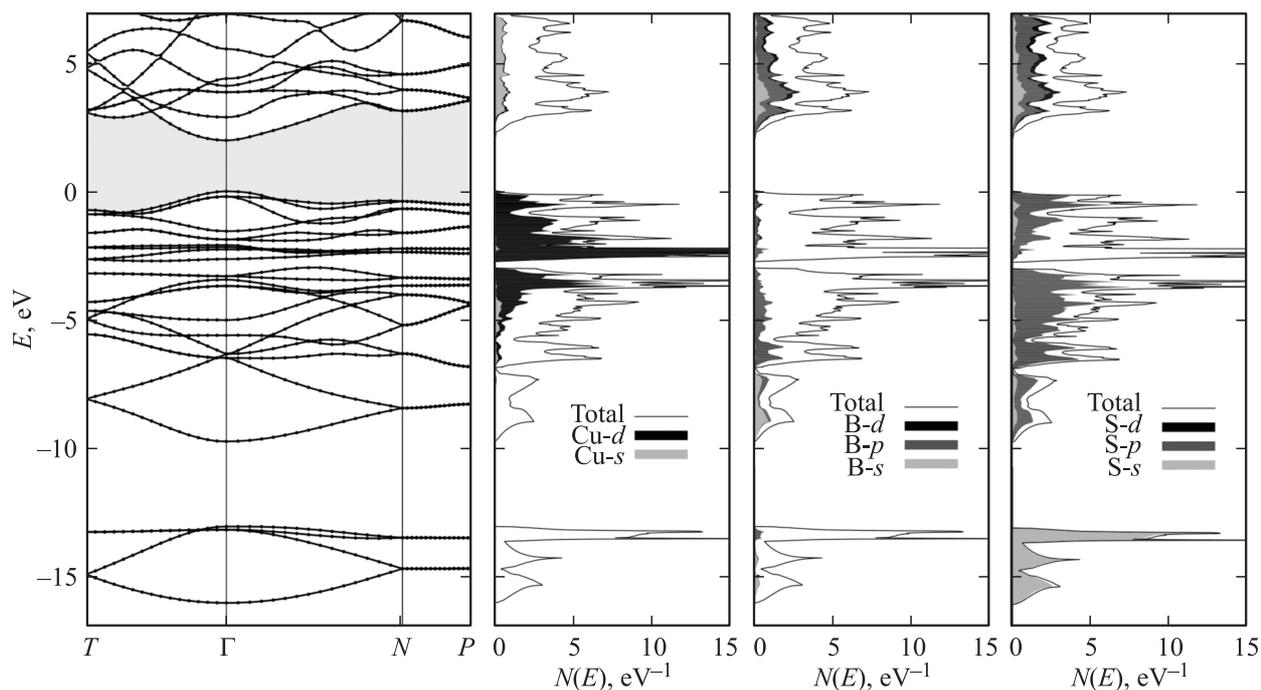


Рис. 2. Зонная структура и плотность состояний CuBS_2 (LDA расчет).

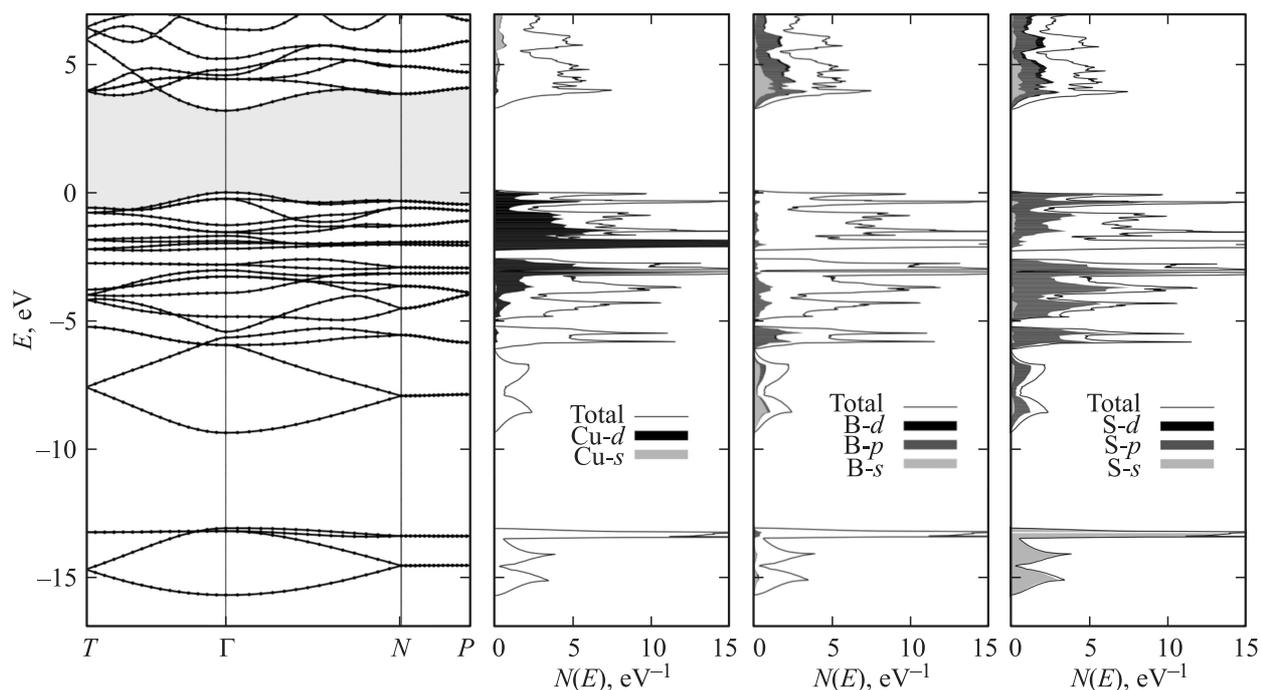


Рис. 3. Зонная структура и плотность состояний CuBS_2 (GGA расчет).

3. Метод и параметры расчета

Расчет электронной структуры кристалла CuBS_2 выполнен в рамках теории функционала плотности [3] с использованием новой версии программы, использующей базис псевдоатомных орбиталей (PAO), ранее реализованной в [4], согласно общей методике,

предложенной в [5]. Электрон-ионное взаимодействие описывалось с помощью *ab initio* сепарабельных псевдопотенциалов, сохраняющих норму [6]; эффекты обмена и корреляции учитывались в двух вариантах: в локальном приближении (LDA) [7,8], а также на основе новой формы обобщенного градиентного приближения (GGA), предложенной в [9] на основе модификации

потенциала Бекке–Джонсона [10] с целью корректного описания ширины запрещенной зоны в диэлектрических кристаллах. В разложение базисных блоховских функций, построенных из РАО ($\text{Cu}(s, d)$, $\text{B}(spd)$, $\text{S}(spd)$), включались плоские волны с энергиями до 196.0 Ry и общим числом порядка 40 000, что обусловлено сильно локализованным характером РАО $3d$ -оболочек атомов меди. Электронная плотность вычислялась методом специальных точек [11,12], на \mathbf{k} -сетке $2 \times 2 \times 2$, что с учетом симметрии составляло четыре неэквивалентных \mathbf{k} -точки. Спектры полной и проектированной плотности состояний рассчитывались методом тетраэдров [13] по значениям энергии и вкладам РАО отдельных атомов на \mathbf{k} -сетке с размерностью $32 \times 32 \times 32$.

4. Результаты вычислений

Зонная структура CuBS_2 , а также спектры полной и проектированной плотности состояний представлены на рис. 2 для расчетов в локальном приближении теории функционала плотности и на рис. 3, где показаны результаты вычислений с GGA потенциалом [9]; во всех случаях за начало отсчета по энергии выбрана вершина валентной зоны в точке Γ .

Спектр электронных состояний кристалла CuBS_2 имеет вид, характерный для соединений типа ABC_2 со структурой халькопирита [14,15]. Полная ширина валентной зоны изначально определяется относительным расположением s - и p -состояний анионов (атомы S), которая увеличивается за счет вкладов катионов (d -состояний атомов Cu и s -состояний атомов B) и составляет 16.1 eV для LDA-приближения. Самая нижняя зона в области энергий от -16.1 до -13.1 eV содержит преобладающий вклад s -состояний атомов серы. Выше нее на удалении порядка 3.3 eV (в интервале от -9.8 до -6.5 eV) расположена зона, которая обычно отделена от верхней валентной зоны и содержит вклады преимущественно s -состояний B и p -состояний S. В случае CuBS_2 разрыв между средней и верхней зонами отсутствует, что, на наш взгляд, обусловлено наличием атомов B, электроотрицательность которых близка к электроотрицательности атомов S. На графике плотности состояний средняя связь зон представлена характерной двухпиковой структурой. Следующая выше полоса энергий обычно является непрерывной и относится преимущественно к p -состояниям анионов. Для кристалла CuBS_2 на глубине -2.5 eV наблюдается энергетический разрыв порядка 0.25 eV , а валентная зона в интервале от -9.8 до -2.5 eV имеет значительные вклады sp -состояний B и p -состояний S, а также заметную долю d -состояний катионов. Указанные зоны практически перекрываются с верхней валентной зоной, которая имеет ширину 2.5 eV и содержит основной вклад расщепленных d -состояний атомов меди, формирующих узкую полосу на глубине -2.5 eV и далее переходящих в зоны p -состояний

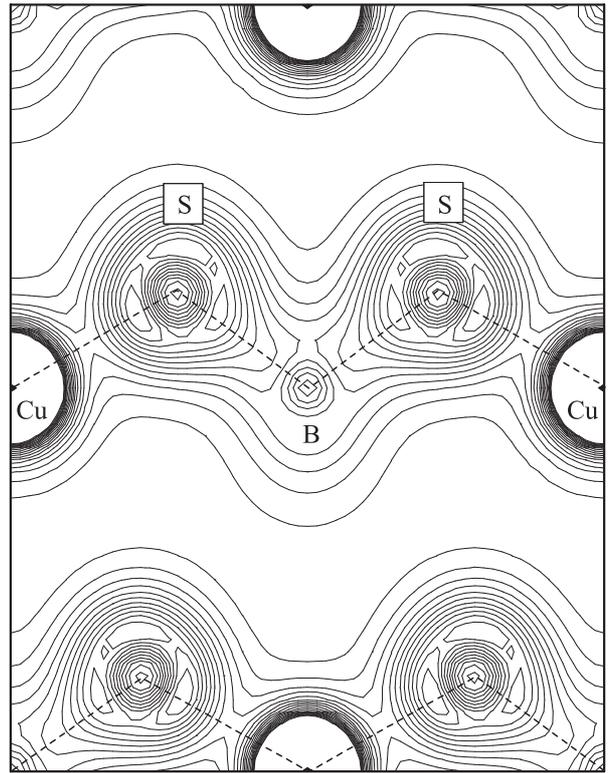


Рис. 4. Распределение электронной плотности в плоскости (110) CuBS_2 .

атомов серы. Вклады p -состояний атомов B распределены практически равномерно до энергий порядка -6.0 eV и далее резко возрастают до значений, сравнимых с долей p -состояний серы. В целом вся область валентных состояний в интервале энергий от нуля до -9.8 eV имеет сложный гибридный характер, обусловленный взаимодействием атомных состояний всех типов атомов. Вершина валентной зоны реализуется в центре зоны Бриллюэна, при этом кристаллическое расщепление Δ_{cr} состояний симметрии Γ_{4v} и Γ_{5v} в окрестности максимума энергий составляет 0.2 eV .

Зона проводимости CuBS_2 , как и валентная зона, по составу атомных состояний имеет смешанный характер, со значительной долей анионных состояний p - и d -типа. Абсолютный минимум наблюдается также в точке Γ , имеет симметрию Γ_{3c} , что позволяет классифицировать кристалл CuBS_2 как псевдопрямозонный, поскольку переход $\Gamma_{4v} \rightarrow \Gamma_{3c}$ запрещен. Минимальный по энергии прямой разрешенный переход возможен между уровнями Γ_{5v} и Γ_{3c} , что определяет оптическую ширину запрещенной зоны $E_g = E(\Gamma_{3c}) - E(\Gamma_{5v})$, значение которой в LDA расчете составляет 2.19 eV . Эта величина занижена в сравнении с экспериментальной оценкой 3.61 eV [1], что является хорошо известным недостатком локального приближения. Ближайшие локальные минимумы находятся в точках N и T на удалении 0.65 eV .

На рис. 4 представлены результаты вычислений для CuBS_2 с модифицированным обменным потенциалом

Бекке–Джонсона [9]. Основные отмеченные выше особенности электронной структуры, в отношении порядка следования основных групп зон, а также их симметрии и состава, в целом сохраняются. Изменения в сравнении с LDA расчетом, как и в ряде других работ, использующих потенциал [9], касаются, прежде всего, ширины запрещенной зоны, значение которой увеличивается за счет усиления локализирующего характера GGA-потенциала во внутриатомной области и для CuBS_2 равно $E_g(\text{GGA}) = 3.44 \text{ eV}$, что устраняет заниженные LDA-значения в пределах относительной точности в 5%. Другим общим свойством GGA-потенциала [9] является уменьшение ширины зон, при этом ширина самой нижней зоны s -типа атомов S уменьшается до 2.6 eV , а всей валентной зоны до -15.8 eV ; заметные изменения наблюдаются также в области d -зон меди, которые полностью „выпрямляются“ в направлении $N-P$.

Картина распределения электронного заряда CuBS_2 в плоскости (110), содержащей атомные цепочки $-\text{Cu}-\text{S}-\text{B}-\text{S}-\text{Cu}-$, представлена на рис. 4 и является характерной для соединений типа ABC_2 . Значительная локализация заряда наблюдается, прежде всего, на атомах меди, что обусловлено явным учетом $3d$ -электронов Cu в настоящих вычислениях. Облако заряда в этой области является практически сферическим, но содержит область перекрывания с зарядом ближайших атомов серы, которые, в свою очередь, имеют наиболее поляризованную конфигурацию и повышенную концентрацию заряда на линиях S–Cu и S–B, что указывает на значительную степень ковалентности указанных типов связей.

5. Заключение

В работе впервые выполнены расчеты электронной структуры для недавно синтезированного кристалла тиобората меди CuBS_2 .

Валентная зона, наряду с характерной для семейства халькопирита топологией зон, имеет особенности, обусловленные наличием атомов B, образующих донорно-акцепторную связь с атомами S; кристалл CuBS_2 является псевдопрямозонным, с экстремумами валентной зоны (Γ_{4v}) и зоны проводимости (Γ_{3c}) в центре зоны Бриллюэна.

Применение новой формы обобщенного градиентного приближения позволило существенно улучшить расчетное значение оптической ширины запрещенной зоны до $E_g = 3.44 \text{ eV}$, что находится в очень хорошем согласии с экспериментальной оценкой $E_g = 3.61 \text{ eV}$. Кристаллическое расщепление в обоих приближениях составило 0.2 eV .

Распределение электронного заряда характеризует кристалл CuBS_2 как ионно-ковалентный с преобладающей концентрацией заряда на связях S–Cu и S–B, которые образованы по донорно-акцепторному механизму.

Структура верхней валентной зоны включает pd -гибридизованные состояния атомов S и Cu, что будет обеспечивать большое число прямых межзонных переходов из валентной зоны в зону проводимости, позволяя считать кристалл CuBS_2 перспективным материалом для оптоэлектроники.

Список литературы

- [1] T. Kajiki, Y. Hayashi. Mater. Lett. **61**, 11–12, 2382 (2007).
- [2] А.А. Вайполин. ФТТ **15**, 5, 1430 (1973).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. B **63**, 3, 864 (1965).
- [4] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **1**, 1 (1997).
- [5] R.W. Jansen, O.F. Sankey. Phys. Rev. B **36**, 12, 6520 (1987).
- [6] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B **58**, 7, 3641 (1998).
- [7] A. Ceperley, B. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 7, 566 (1980).
- [8] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 10, 5048 (1981).
- [9] F. Tran, P. Blaha. Phys. Rev. Lett. **102**, 226 401 (2009).
- [10] A.D. Becke, E.R. Johnson. J. Chem. Phys. **124**, 221 101 (2006).
- [11] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **7**, 12, 5747 (1973).
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976).
- [13] A.H. McDonald, S.H. Vosko, P.T. Coleridge. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2991 (1979).
- [14] J.E. Jaffe, A. Zunger. Phys. Rev. B **28**, 10, 5822 (1983).
- [15] Ю.М. Басалаев, А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика **1**, 31 (2005).