

## ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА

Ю.М. Басалаев, В.С. Пермина, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово, Россия, E-mail:  
[ymbas@kemsu.ru](mailto:ymbas@kemsu.ru)

Несмотря на то, что класс соединений  $ABC_2$  является хорошо изученным, полупроводники со структурой халькопирита по-прежнему представляют интерес, как для экспериментаторов, так и для теоретиков. Интерес к данному классу соединений обусловлен широким кругом их практического использования, например, в качестве рабочих материалов для изготовления диодов, фотодетекторов, источников света, а также создания нелинейных оптических устройств. Для теоретических исследований соединения  $ABC_2$  могут служить хорошими модельными объектами. Хотя общие особенности электронного строения этих соединений хорошо изучены, до настоящего времени отсутствуют систематические расчеты рядовых зависимостей параметров зонной структуры с последовательным учетом спин-орбитального взаимодействия и  $d$ -состояний атомов I и II групп периодической системы. Кроме того, в семействе соединений  $ABC_2$  со структурой халькопирита имеется ряд малоизученных или совсем неизученных соединений (среди которых, например,  $LiPN_2$ ,  $MgSiN_2$ ,  $MgGeN_2$ ,  $CaGeN_2$  и гипотетический полупроводник  $CdSnSb_2$ ).

В методах современной квантовой химии твердого тела образование химического соединения объясняется с позиций традиционного локального представления взаимодействия атомов, входящих в его состав. При этом силовое взаимодействие и химическая связь представляются для ближайших атомов посредством параметров парного взаимодействия, гибридизации орбиталей соседних атомов, заселенностей локализованных орбиталей и т.п. Вместе с тем хорошо известна роль дальнего порядка периодических структур в реализации многих их физических и физико-химических свойств. В кристаллах это выражается, в частности, в выделенной роли подрешеток [1].

Развитый метод подрешеток заключается в том, что кристалл представляется как совокупность вложенных друг в друга подрешеток. Подрешетка состоит из нейтральных и эквивалентных с точки зрения симметрии атомов. Структурные параметры задаются в соответствии с реальным кристаллическим строением. Вычисленная самосогласованная валентная плотность распределения заряда по каждой подрешетке будет содержать в себе гибридизацию между атомами одного сорта, обусловленную учетом дальнего действия и кристаллического типа подрешетки. Эффект дальнего действия заключается в том, что в подрешетках, состоящих из одинаковых атомов, формируется химическая связь по типу ковалентной, за счет передачи заряда с позиций нейтральных атомов в межузельное пространство подрешетки. При этом, согласно законам симметрии, максимумы плотности заряда в межузельном пространстве распределяются в ту же самую подрешетку (или несколько подрешеток) Бравэ, что и исходная подрешетка. Количество подрешеток из максимумов плотности заряда в межузельном пространстве определяется симметрией валентных и виртуальных атомных функций, принимающих участие в формировании химической связи. Для учета эффектов гибридизации между подрешетками вводится разностная плотность, которая определяется как разность между электронными плотностями всего кристалла и его подрешеток. Из условия нормировки электронных плотностей на число электронов следует, что интеграл от разностной плотности по элементарной ячейке равен нулю и, следовательно, карты разностной плотности будут содержать области как положительных, так и отрицательных значений, что и дает наглядное представление о перетоке заряда между подрешетками.

Метод подрешеток, использовался ранее при изучении химической связи простых ионных и ионно-молекулярных кристаллов сложного состава. В данной работе он впервые применен к исследованию электронного строения соединений  $ABC_2$  со структурой халькопирита.

Основные расчеты электронной структуры кристаллов  $ABC_2$  были выполнены в локальном приближении теории функционала плотности. Для представления решений уравнений Кона-Шэма использован базис псевдоатомных орбиталей, который в наших расчетах включал минимальный базис из  $s$ -функций на атомах катионов второй группы (атомы А), а также  $spd$ -орбитали на атомах В и С (полная размерность для 8 атомов в элементарной ячейке халькопирита составляла 56 функций). Для вычисления матричных элементов гамильтониана и интегралов перекрытия базисные блоховские функции разлагались в ряд Фурье по плоским волнам с общим числом в пределах 1800-2500, что дает сходимость по полной энергии не хуже 0.01 а.е. В качестве модельных объектов первоначально был выбран ряд фосфидов  $MgSiP_2$ ,  $ZnSiP_2$  и  $CdSiP_2$ , в котором атом магния не содержит  $d$ -состояний [2]. По этой причине кристалл  $MgSiP_2$  является удобным для рассмотрения основных закономерностей электронной зонной структуры соединений типа  $ABC_2$  с решеткой халькопирита. Валентная зона  $MgSiP_2$  содержит 16 энергетических уровней, которые по природе образующих их состояний подразделяются на три связки зон. Первая связка зон (4 самых глубоких зоны, расположенные в интервале энергий от  $-9.0$  до  $-12.3$  эВ) формируется преимущественно из  $s$ -состояний атомов фосфора. Несмотря на преобладающий характер  $s$ -состояний фосфора, для данной связки зон заметными являются эффекты гибридизации состояний атомов Si и P, приводящей к появлению вкладов  $s$ -состояний атомов кремния, которые оказываются в основном локализованными в области

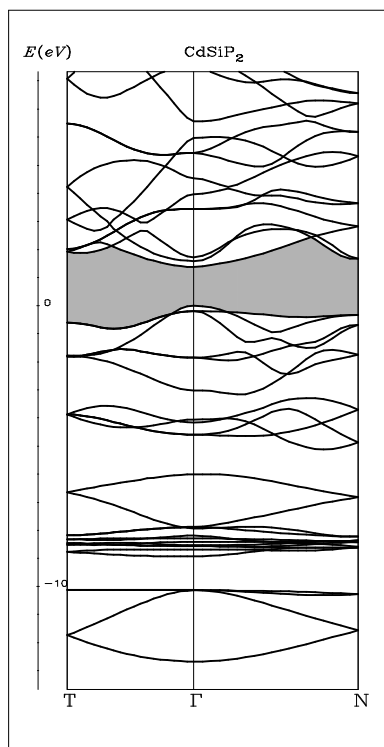


Рис.1. Зонная структура  $CdSiP_2$  с учетом  $d$ -состояний Cd

энергий первых двух зон и почти не имеют вкладов в следующую пару зон, имеющих сравнительно небольшую дисперсию. Вторая связка зон, следующая за  $s$ -зоной фосфора, отделена от нее интервалом энергий в 1.0 эВ, имеет ширину порядка 3.0 эВ и в  $MgSiP_2$  практически не перекрывается с верхней валентной зоной, формируя, таким образом, изолированную зону с преимущественными вкладами  $s$ -состояний атомов Si. Данная зона также имеет гибридный характер и содержит вклады  $s$ - и  $p$ -состояний фосфора, играя, таким образом, заметную роль в формировании ковалентных связей Si—P. Отметим, что в области энергий второй зоны начинают появляться вклады  $s$ -состояний катиона.

Для кристалла  $CdSiP_2$  были выполнены расчеты с явным учетом  $4d$ -электронов. Результаты расчета представлены на рис.1. Как видно из рисунка, валентная зона  $CdSiP_2$  имеет типичный для соединений  $ABC_2$  со структурой халькопирита вид и качественно подобна зонной структуре  $MgSiP_2$ , описанной выше. Включение  $d$ -состояний Cd в расчет приводит к изменениям в рассматриваемых связках зон. При этом  $d$ -зона оказывается расположенной ниже  $s$ -зоны Si, уровни которой «сжимаются» за счет эффекта  $pd$ -гибридизации, что приводит к увеличению запрещенного интервала между  $s$ -зонами P и Si, но никак не сказывается на структуре верхней валентной зоны.

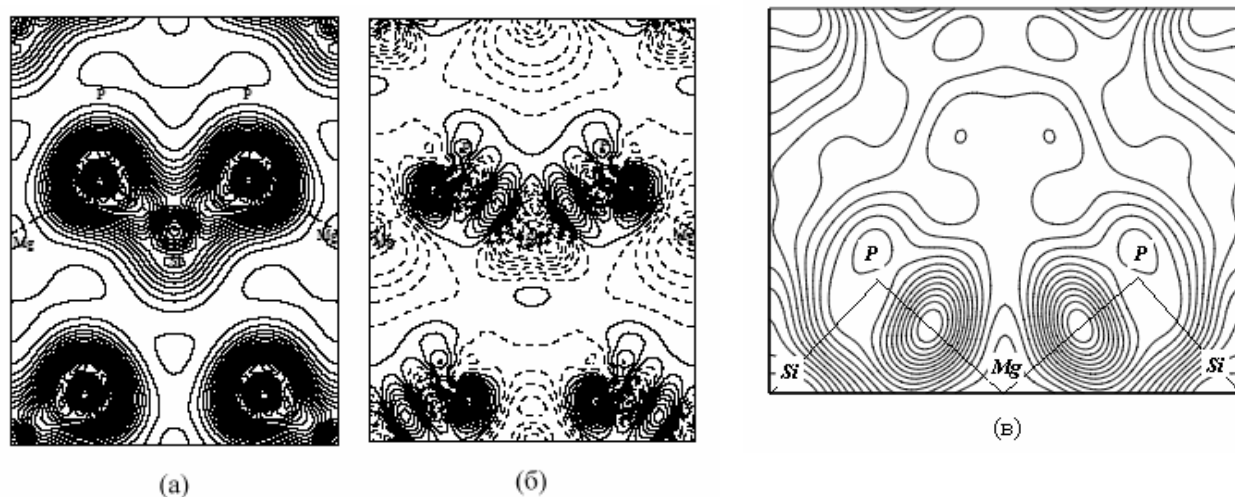


Рис.2. Полная валентная (а), деформационная (б) и разностная (в) электронная плотность  $MgSiP_2$

Вычисление карт распределения валентной электронной плотности выполнено в рамках теории функционала плотности по методу псевдопотенциала в базисе локализованных орбиталей. На рис.2 (в ед.  $e/\text{Å}^3$ ), представлены впервые полученные полная (а), деформационная (б) и разностная (в) электронные плотности распределения заряда  $MgSiP_2$  для плоскости  $(1\bar{1}0)$ , в которой располагаются все атомы. Аналогичные расчеты карт распределения электронной плотности выполнены для целого ряда соединений  $ABC_2$ .

Установлено, что подрешетки катионов (А, В) и аниона (С) по-разному участвуют в формировании химической связи и кристаллической структуры. Заряд аниона сосредоточен в основном на нем самом. Электронная плотность в подрешетке атомов А распределена практически равномерно по всему пространству кристалла. Распределение заряда в подрешетке кремния для всех трех соединений имеет качественно подобный вид. Около 60% зарядовой плотности сосредоточено в области узла атома кремния, остальная плотность группируется в том месте, где должны располагаться атомы катиона второй группы (Mg, Zn, Cd). Распределение плотности заряда в подрешетке аниона (фосфора) слабо реагирует на замену катионов Mg, Zn, Cd, из чего можно сделать вывод о существенном влиянии подрешетки атомов  $A^2$  на физико-химические свойства кристаллов данной структуры, поскольку в выбранном ряду соединений их свойства отличаются существенным образом. На карте распределения разностной плотности (рис.2в) хорошо виден заряд локализованный на связи А-С, в то время, как на карте полной плотности преобладает заряд на атоме фосфора. Локализованный заряд на связи А-С говорит о наличии ковалентной составляющей химической связи. Различные заряды на анионе и катионах, а также смещение заряда на связи А-С в сторону атома фосфора обусловлены ионной составляющей химической связи.

Подобные вычисления зонной структуры и карт распределения плотности заряда валентных электронов выполнены для ряда соединений  $ABC_2$  ( $A=Li, Mg, Ca, Zn, Cd$ ;  $B=Si, Ge, Sn, P$ ;  $C=P, N, As, Sb$ ). Установлено, что полное распределение заряда валентных электронов не дает четкой информации о наличии ковалентной составляющей на связях А-С и В-С. Заряд, локализованный на связи, хорошо виден на картах распределения разностной плотности.

#### Список литературы

- [1] Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ЖСХ, **42**, 5, 860 (2001)
- [2] Ю.М. Басалаев, А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика, **4**, 56 (2001)