

Электронная структура и рентгеновские спектры сульфидов переходных металлов NiS, CuS и ZnS

© Н.С. Павлов, В.А. Галкин, И.А. Некрасов*, Э.З. Курмаев**

Уральский государственный университет,
Екатеринбург, Россия

* Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

** Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

E-mail: pavlovns@gmail.com

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2008 г.)

Проведены численные зонные расчеты электронной структуры сульфидов MeS : NiS, CuS и ZnS. По результатам расчета сделан детальный анализ структуры валентных состояний; полученные парциальные плотности состояний сопоставлены с рентгеновскими $SL_{2,3}$ - и $SK_{\beta_{1,3}}$ -эмиссионными спектрами. Показано, что форма спектров определяется разной степенью гибридизации различных $Me(3d)$ -орбиталей с $3p$ -состояниями серы. Степень гибридизации и симметрия гибридизующихся $Me(3d)$ -орбиталей определяются геометрией кристаллической решетки. В итоге возникают хорошо разделенные по энергии связывающие и антисвязывающие гибридные состояния $Me(3d)-S(3p)$, а слабо гибридизующиеся $Me(3d)$ -состояния образуют характерный пик, расположенный по энергии между указанными выше связывающими и антисвязывающими состояниями. Получено хорошее согласие теоретических и экспериментальных спектров валентной полосы для рассмотренных сульфидов.

Работа выполнена при частичной поддержке Совета по грантам Президента РФ для ведущих научных школ (грант НШ-1929.2008.2) и проектов РФФИ № 08-02-00148, 08-02-00021, 08-02-00712, Междисциплинарного проекта УрО–СО РАН, программы Президиума РАН „Квантовая макрофизика“ и программы УрО РАН „Сильнокоррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах“. Авторы (Н.С.П., И.А.Н.) благодарят за поддержку Фонд содействия отечественной науке и грант Президента РФ МК-614.2009.2.

PACS: 71.20.Вс, 78.70.Еп

1. Введение

В 1981 г. вышла работа [1], в которой были проведены рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования электронной структуры соединений s , p -элементов, (S, Se, Te) и переходных d -металлов. На основе установленных закономерностей в указанных спектрах в зависимости от степени заполнения d -оболочки переходного элемента в [1] была предложена так называемая модель „ $d-s$, p -резонанса“ для описания электронной структуры названных соединений. Модель основана на различии в гибридизации между d -состояниями переходного металла и sp -состояниями неметалла в зависимости от энергетического положения d -уровня относительно sp -зон. Под словом „резонанс“ в данной модели понимается взаимодействие узких d -полос металла с широкими sp -зонами халькогена, приводящее к их расщеплению, причем это расщепление ярко выражено, когда d -пик попадает в центр sp -зоны халькогена (CuS). Ранее аналогичные идеи были высказаны в работе [2] при изучении рентгеновских K -эмиссионных спектров серы в NiS, CuS и ZnS. В 1972 г. появилась теоретическая работа [3] с описанием подобных спектров для сплавов, в которой авторы также используют термин „резонанс“ при описании спектров и электронной структуры.

Результаты экспериментальных исследований рентгеновских спектров соединений, в которых проявляется указанная выше гибридизация $d-s$ -состояний, обобщены в работе [4] с использованием модели „ $d-s$, p -резонанса“.

Несмотря на то что указанная модель удовлетворительно описывает экспериментальные спектры, она остается чисто качественной и требует проверки на основе проведения численных расчетов электронной структуры. С этой целью в настоящей работе были выполнены *ab initio* зонные расчеты соединений NiS, CuS, ZnS и проведено сопоставление теоретических спектров валентных состояний с экспериментальными рентгеновскими спектрами, полученными в работе [5].

2. Расчеты электронной структуры

В настоящей работе электронная структура исследуемых сульфидов получена в теории функционала электронной плотности в приближении локальной электронной плотности (LDA — local density approximation). Непосредственно численные расчеты были выполнены в рамках метода линеаризованных маффин-тин орбиталей (LMTO — linearized muffin-tin orbitals) с использованием приближения сильной связи (TB — tight binding

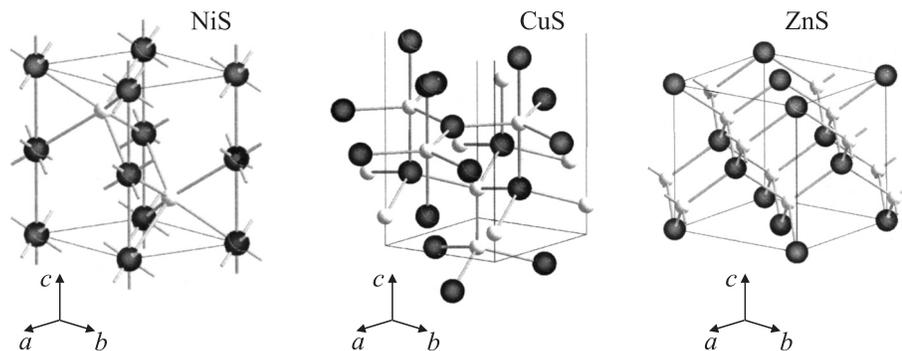


Рис. 1. Кристаллическая структура NiS, CuS и ZnS. Темные кружки соответствуют атомам переходного металла, светлые — атомам серы.

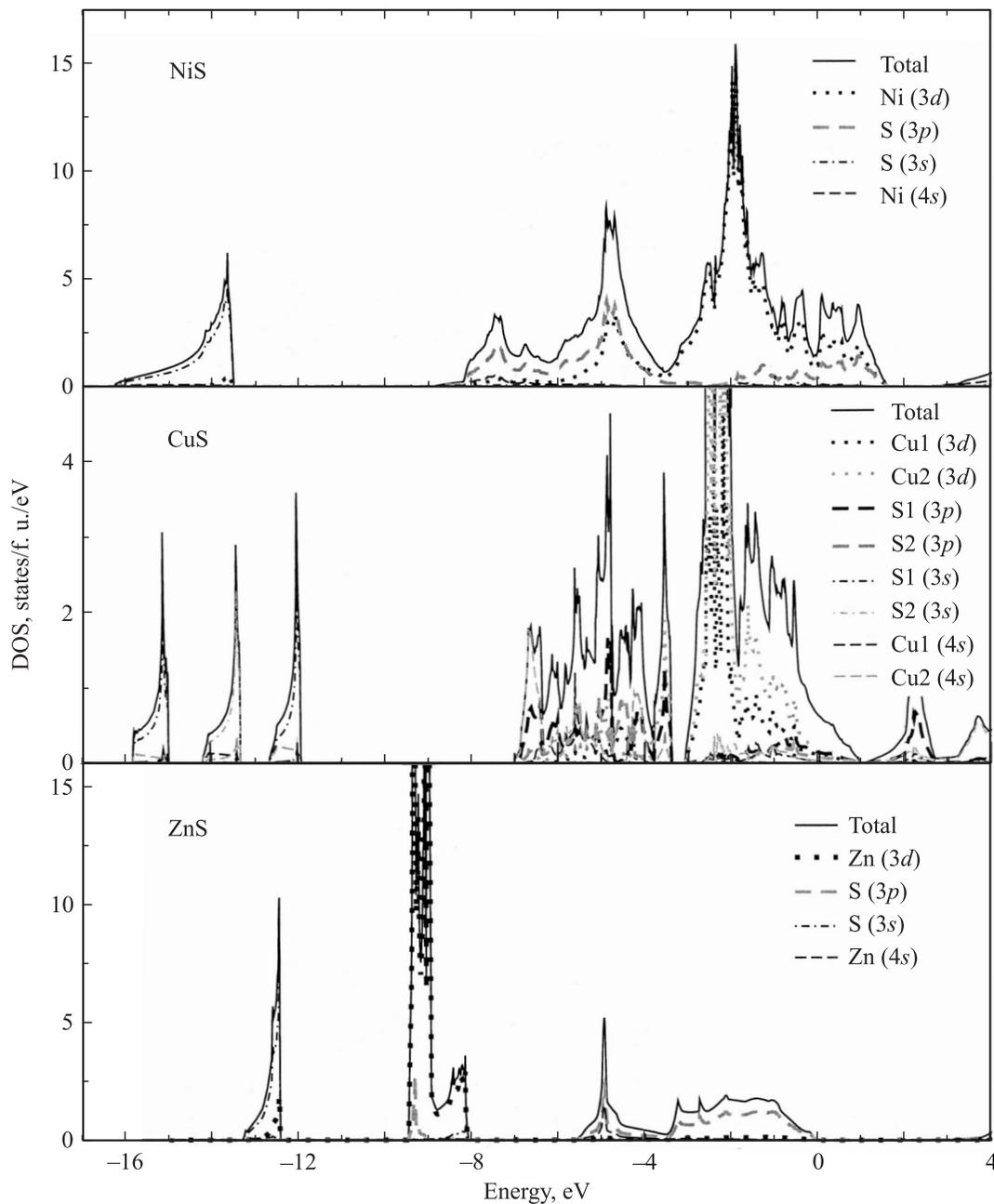


Рис. 2. Плотности состояний, рассчитанные в приближении LDA для NiS и CuS и в приближении LDA + U для ZnS. Нуль энергии соответствует уровню Ферми.

approximation) для вида волновых функций и приближения атомных сфер (ASA — atomic sphere approximation) для формы потенциала с использованием программного комплекса ТВ–LMTO–ASA [6].

Кристаллическая решетка NiS имеет гексагональную симметрию, которой соответствует пространственная группа симметрии $P6_3/mmc$, и параметры решетки $a = b = 3.446 \text{ \AA}$, $c = 5.405 \text{ \AA}$ (рис. 1) [7], элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Положение атомов в решетке: Ni — $2a(0, 0, 0)$; S — $2b(1/3, 2/3, 0.275)$. Атомы никеля находятся в центре идеального октаэдра, в вершинах которого расположены атомы серы.

В первой зоне Бриллюэна было взято 270 неприводимых k -точек. Радиусы атомных сфер были выбраны следующим образом (в атомных единицах): для атомов никеля $R_{Ni} = 2.545$, для атомов серы $R_S = 2.600$; для полного заполнения пространства атомными сферами была использована также пустая сфера с радиусом $R_E = 1.965$.

Сульфид меди CuS также имеет пространственную группу симметрии $P6_3/mmc$ с параметрами решетки $a = b = 3.78813 \text{ \AA}$, $c = 16.33307 \text{ \AA}$ (рис. 1) [8]. Атомы и меди, и серы разделены на два кристаллографически неэквивалентных класса. Атомы меди первого типа Cu1 находятся в тетраэдре с основанием из атомов серы первого типа S1 и вершиной из атомов серы второго типа S2. При этом атомы меди не сильно выходят из плоскости основания тетраэдра. Атомы меди второго типа Cu2 расположены в центре правильного треугольника, в вершинах которого находятся атомы серы второго типа S2. Положение атомов в решетке Cu1 — $2d \pm (2/3, 1/3, 1/4)$; Cu2 — $4f \pm (1/3, 2/3, u), \pm(1/3, 2/3, 1/2 - u)$; S1 — $4e \pm (0, 0, v), \pm(0, 0, 1/2 - v)$; S2 — $2c \pm (1/3, 1/3, 1/4)$, где $u = 0.10737$, $v = 0.06329$.

В первой зоне Бриллюэна было использовано 120 неприводимых k -точек. Радиусы атомных сфер (в атомных единицах): для атомов меди $R_{Cu1} = 2.265$, $R_{Cu2} = 2.573$, для атомов серы $R_{S1} = 2.237$, $R_{S2} = 2.467$; также присутствовали пустые сферы с $R_E = 2.577$, $R_{E1} = 2.265$, $R_{E2} = 1.793$.

Сульфид цинка ZnS имеет пространственную группу симметрии $F-43m$ с параметром решетки $a = 5.318 \text{ \AA}$ (рис. 1), позиции атомов Zn — $4a(0, 0, 0)$; S — $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ [9]. Ближайшие соседи серы и цинка образуют тетраэдр. В первой зоне Бриллюэна 43 неприводимые k -точки. Радиусы атомных сфер были взяты следующими (в атомных единицах): для атома цинка $R_{Zn} = 2.414$, для атомов серы $R_S = 2.531$, для пустых сфер $R_E = 2.531$, $R_{E1} = 2.414$. Для коррекции величины полупроводниковой щели ZnS, полученной в LDA-расчете, был использован метод LDA + U [10]. Величина щели, найденная из расчета LDA + U, равна 3.5 eV, что хорошо согласуется с экспериментом: 3.54 eV [9]. Параметр кулоновского взаимодействия $U = 6 \text{ eV}$ был выбран в соответствии с работой [11].

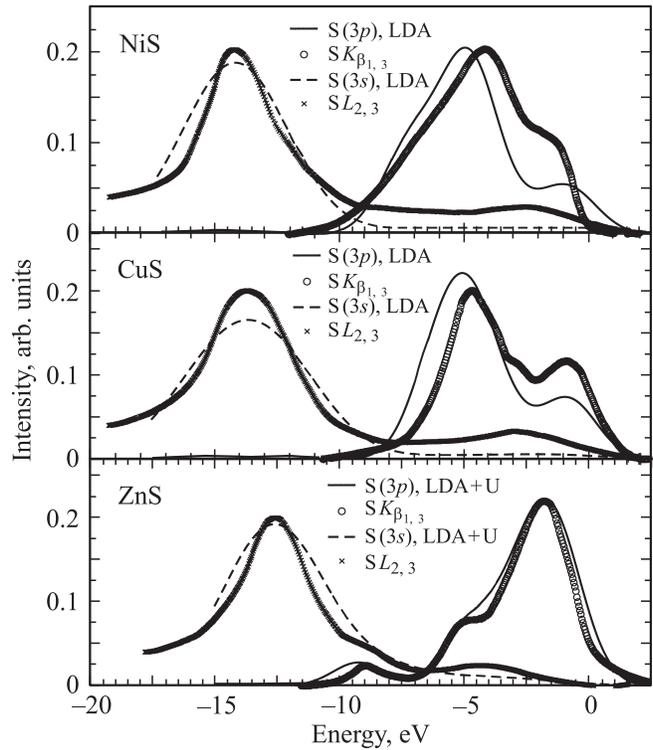


Рис. 3. Сравнение теоретических спектров 3s- и 3p-состояний серы (линии) с экспериментальными XES-спектрами (точки) для NiS, CuS и ZnS [5]. Нуль энергии соответствует уровню Ферми.

3. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены плотности состояний NiS, CuS и ZnS. Во всех трех случаях 3s-состояния серы расположены в районе $-15 - -12 \text{ eV}$. Для NiS, CuS и ZnS данные S(3s)-состояния достаточно слабо гибридизуются с другими состояниями. Для NiS и CuS состояния в интервале энергий от -6 до 2 eV образованы в основном S(3p)- и Me(3d)-гибридизованными состояниями. В ZnS из-за коррекции запрещенной щели в рамках метода LDA + U Zn(3d)-состояния находятся по энергии около -9 eV , в то время как пересекают уровень Ферми S(3p)-состояния. Также в рамках зонных расчетов был проведен более детальный симметричный анализ Me(3d)- и S(3p)-состояний.

Как уже отмечалось, атомы Ni в NiS имеют октаэдрическое окружение из атомов серы; это приводит к расщеплению 3d-зоны Ni на две: так называемые e_g - и t_{2g} -подзоны. Как видно из сравнения с теоретическим спектром (рис. 3),¹ главный пик экспериментального XES-спектра $SK_{\beta_{1,3}}$ ($3p \rightarrow 1s$ -переход) для NiS ($E = -4.2 \text{ eV}$) образован связывающими гибридными состояниями подзоны e_g -симметрии 3d-зоны никеля и

¹ Теоретические спектры валентной полосы были получены из соответствующих парциальных плотностей состояний умножением на функцию Ферми при 300 K с последующим учетом экспериментально-го разрешения посредством свертки с гауссианом шириной 1 eV.

3*p*-состояний серы. Ниже по энергии ($E = -7.5$ eV) расположены состояния серы. Плечо при энергии -2 eV образуют антисвязывающие состояния подзоны e_g -симметрии 3*d*-зоны никеля и 3*p*-состояния серы. Подзона t_{2g} -симметрии 3*d*-зоны никеля почти не гибридизуется с 3*p*-состояниями серы и сконцентрирована в окрестности -2 eV. На экспериментальном XES-спектре $SL_{2,3}$ ($3s3d \rightarrow 2p$ -переход) (рис. 3) для NiS 3*s*-состояния серы образуют пик при -14.2 eV, а пик вблизи -2.5 eV — результат примешивания 3*s*-состояний серы к e_g -подзоне 3*d*-зоны никеля, что следует из сопоставления с соответствующей теоретической кривой.

Для CuS на экспериментальном XES-спектре $SK_{\beta_{1,3}}$ (рис. 3) пик при -4.7 eV образуется в основном связывающими состояниями 3*p*-серы и 3*d*-орбиталей меди. Плечо в районе -3 eV и пик при -1 eV образуются за счет гибридизации между этими же состояниями. Основной вклад в главный пик 3*d*-зоны меди вносят слабо гибридизованные состояния d_{z^2} , d_{yz} и d_{xz} 3*d*-орбитали меди обоих классов. На XES-спектре $SL_{2,3}$ пик при -13.7 eV образуется 3*s*-состояниями серы, а пик при -3 eV возникает за счет гибридизации между 3*s*-состояниями серы и состояниями $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} 3*d*-орбиталей меди.

На рис. 3 представлены также экспериментальные и теоретические спектры для ZnS. В $SK_{\beta_{1,3}}$ XES-спектре имеется пик при -1.8 eV, образованный 3*p*-состояниями серы, остальные пики (при -4.5 и -8.7 eV) образуются за счет примешивания 3*p*-состояний серы к 4*s*-зоне цинка и к части 3*d*-состояний цинка соответственно. На экспериментальном XES-спектре $SL_{2,3}$ главный максимум при -12.6 eV образован в основном 3*s*-состояниями серы, плечо вблизи -9 eV — результат примешивания 3*s*-состояний серы к другим 3*d*-состояниям цинка, а пик при -4 eV в основном образуется гибридизацией 3*s*-состояний серы с 4*s*-зоной цинка.

Как описано выше, в рассматриваемых сульфидах часть *d*-состояний переходного металла сильно гибридизуется с *s*- или *p*-состояниями серы, что приводит к возникновению связывающей и антисвязывающей зон. Другая часть *d*-состояний слабо или совсем не гибридизуется, вследствие чего слабо диспергирует в обратном пространстве и таким образом вносит большой вклад в плотность состояний, лежащих по энергии между указанными выше связывающими и антисвязывающими состояниями. Как такового „резонанса“ в данных системах не происходит, и использование этого термина не вполне уместно.

4. Заключение

Проведены *ab initio* расчеты электронной структуры сульфидов переходных металлов NiS, CuS и ZnS. Полученные теоретические спектры валентной полосы для 3*s*- и 3*p*-состояний серы хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными XES-спектрами. Предложено объяснение формы спектров. Показано, что

модель „*d*-*s*, *p*-резонанса“ является достаточно упрощенной и не объясняет всех особенностей электронной структуры реальных систем.

Список литературы

- [1] E.P. Domashevskaya, V.A. Terekhov. Phys. Status Solidi B **105**, 121 (1981).
- [2] С.А. Немнонов, С.С. Михайлова. ФММ **39**, 1178 (1975).
- [3] J. Kudrnovsky, L. Smrcka, B. Velicky. Proc. of Int. Symp. of X-ray spectra and electronic structure of matter. Munich, Germany (1972). P. 94.
- [4] E.P. Domashevskaya, V.V. Gorbachev, V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.V. Panfilova, A.V. Shchukarev. J. Electron Spectr. Related Phenom. **114–116**, 901 (2001).
- [5] C. Sugiura, Y. Gohshi, I. Suzuki. Phys. Rev. B **10**, 338 (1974).
- [6] O. Andersen, Z. Pawlowska, O. Japsen. Phys. Rev. B **34**, 8, 5253 (1986).
- [7] J. Trahan, R.G. Goodrich, S.F. Watkins. Phys. Rev. B **2**, 8, 2859 (1970).
- [8] H.J. Gotsis, A.C. Barnes, P. Strange. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 10461 (1992).
- [9] B.K. Agrawal, P.S. Yadav, S. Agrawal. Phys. Rev. B **50**, 20, 14881 (1994).
- [10] V. Anisimov, J. Zaanen, O. Andersen. Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [11] C.L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres, A. Augustsson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, C.L. Chang, J.-H. Guo. Phys. Rev. B **70**, 195325 (2004).