

Роль полуостовных электронов в динамике решетки кубического кристалла ZnS в приближении локальной плотности

© Б.Н. Маврин, М.Е. Перминова

Институт спектроскопии РАН,
Москва, Троицк, Россия
E-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2013 г.)

Исследована дисперсия фононов в кристалле ZnS методом теории функционала плотности с различными псевдопотенциалами, содержащими 10 (Zn^{12+}) и 18 (Zn^{20+}) полуостовных электронов оболочки с главным квантовым числом $n = 3$ в атоме цинка. Найдено, что псевдопотенциал Zn^{20+} в отличие от Zn^{12+} описывает более точно дисперсию фононов. Анализ показал, что в этом случае уменьшается степень $d-p$ -гибридизации полуостовных d -состояний цинка с валентными p -состояниями серы.

Работа выполнена при поддержке программы „Физика новых материалов и структур“ (грант П.5-23В).

1. Введение

Сульфид цинка представляет интерес ввиду возможности его применения в качестве полупроводникового элемента в оптоэлектронике и фотовольтаике, а также в качестве материала для ИК-техники. Кристалл ZnS, как и другие монохалькогениды цинка (ZnSe и ZnTe), содержит полуостовные $3d$ -электроны атома Zn с сильным кулоновским отталкиванием между собой, обусловленным локализованным характером d -орбиталей. Поскольку катионы Zn имеют небольшую энергию связи d -электронов в ZnS (8.97 eV [1]), возникает $d-p$ -гибридизация электронных состояний цинка и серы. Приближение для псевдопотенциала Zn без учета d -электронов (Zn^{2+}) приводит к некорректному описанию структурных и электронных свойств [2–4]. Однако учет всех электронов связан с чрезвычайно трудоемкими вычислениями, и, как правило, при построении псевдопотенциала Zn ограничиваются учетом двух валентных и десяти полуостовных электронов (псевдопотенциал Zn^{12+}). Другой особенностью ZnS по сравнению с ZnSe и ZnTe является наиболее короткая связь цинк–халькоген, что может предъявить более высокие требования к построению псевдопотенциала в случае атома Zn для корректного описания короткодействующих взаимодействий между атомами.

До сих пор эффекты учета полуостовных электронов и гибридизации электронных состояний в кубических монохалькогенидах цинка исследовались по изменениям в их электронной структуре [2–4]. Расчеты в рамках метода теории функционала плотности (DFT) дисперсии фононов в кристалле ZnSe с псевдопотенциалом Zn^{12+} [5–7] показали удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, в то время как расчеты для кристалла ZnS [8] с тем же псевдопотенциалом обнаружили большое расхождение с экспериментом. Так, в центре зоны Бриллюэна вычисленная частота поперечного оптического фонона отличалась на $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ [8–10] от

ее положения в спектрах комбинационного рассеяния света [11–13] и неупругого рассеяния нейтронов [14].

В настоящей работе исследована причина расхождения вычисленной и экспериментальной дисперсии фононов в ZnS, а также предложен оптимизированный сохраняющий норму псевдопотенциал в приближении локальной плотности (NC-LDA), который значительно уменьшает это расхождение.

2. Методика вычислений

DFT вычисления кристалла ZnS, как и ранее кристалла ZnSe [7], проводились с использованием пакета ABINIT в базе плоских волн [15]. Псевдопотенциалы NC-LDA для атома Zn^{12+} с учетом 12 электронов ($3d^{10}4s^2$) в валентной зоне и для атома S ($3s^23p^4$) взяты с сайта ABINIT. Кроме сохраняющих норму псевдопотенциалов мы использовали приближение проекционных присоединенных волн (PAW) для учета электрон-ионного взаимодействия. Псевдопотенциал PAW-LDA для Zn^{12+} был построен нами с помощью программы ATOMPAW [15], а для Zn^{20+} (конфигурация $3s^23p^63d^{10}4s^2$) и атома S ($3s^23p^4$) были использованы GBRV-псевдопотенциалы PAW-LDA [16]. Мы также построили оптимизированный сохраняющий норму псевдопотенциал NC-LDA для атома Zn^{20+} с 20 валентными электронами, используя программу OPIUM [17] и оптимизированные параметры для орбиталей (см. таблицу). Энергии валентных орбиталей, вычисленные с помощью полученного псевдопотенциала и полноэлек-

Атомные параметры валентных орбиталей

| Атом | Референтная конфигурация | Радиус валентного состояния Bohr | | |
|------|---------------------------|----------------------------------|-----|-----|
| | | s | p | d |
| Zn | $3s^23p^63d^{10}4s^24p^0$ | 0.9 | 0.9 | 2.1 |

тронного атомного потенциала, отличались не более чем на 5 meV. В расчетах использовалась двухатомная кубическая гранцентрированная ячейка ZnS, параметры которой оптимизировались для каждого из псевдопотенциалов.

3. Обсуждение результатов

Оптимизированные параметры ячейки ZnS близки для всех псевдопотенциалов и меньше экспериментального значения 5.409 Å [18] на ~ 1.9%, что характерно для псевдопотенциалов LDA в материалах с сильно коррелированными электронами.

Как и в изоструктурном кристалле ZnSe [6,7], фононная структура ZnS состоит из шести ветвей: три акустические (две поперечные ветви TA и одна продольная LA) и три оптические (две поперечные ветви TO и одна продольная LO). На рис. 1, *a* показана дисперсия фононов вдоль симметричных направлений в зоне Бриллюэна, вычисленная при использовании псевдопотенциалов NC-LDA и 12 валентных электронов в атоме Zn. Как и ранее [8], наблюдается заметное отклонение вычисленной дисперсии от экспериментальной [14]. Дисперсия фононов с псевдопотенциалом PAW-LDA для Zn^{12+} не улучшала описание экспериментальной дисперсии и практически совпадала с дисперсией NC-LDA.

Ранее [19] отмечалось, что использование псевдопотенциала для атома Zn с 12 электронами некорректно, поскольку в этом случае учитываются не все электроны

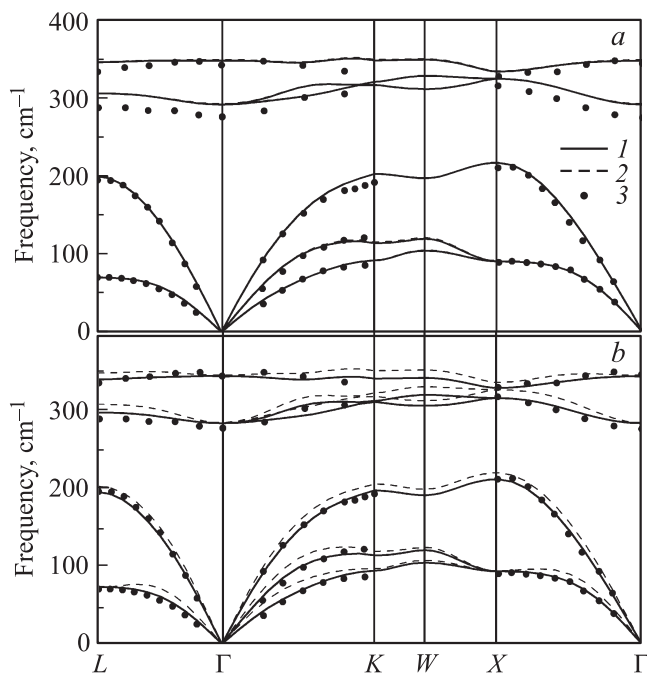


Рис. 1. Фононные дисперсионные кривые ZnS, вычисленные с псевдопотенциалом Zn^{12+} (*a*) и Zn^{20+} (*b*). 1 — приближение NC-LDA, 2 — PAW-LDA. 3 — данные неупругого рассеяния нейтронов [13].

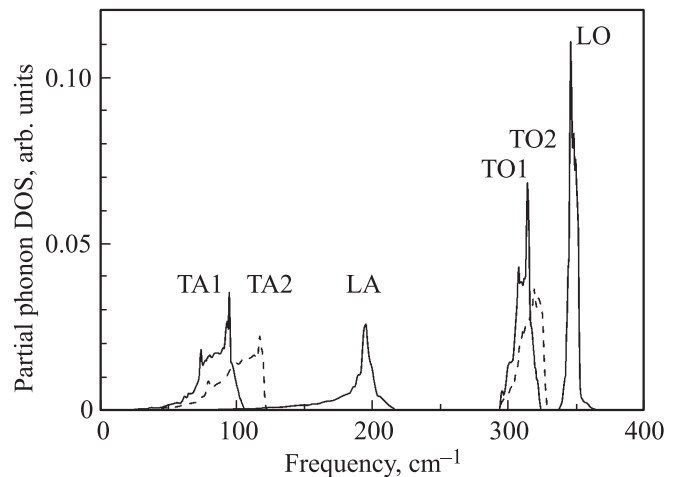


Рис. 2. Парциальная плотность фононных состояний для акустических (TA1, TA2, LA) и оптических (TO1, TO2, LO) мод ZnS.

на орбиталях одного и того же главного квантового числа ($3d^{10}4s^2$ вместо $3s^23p^63d^{10}4s^2$). Следует отметить также, что в ряду халькогенидов ZnS, ZnSe и ZnTe длина связи Zn–X увеличивается и, в частности, в кристалле ZnS она короче на ~ 5%, чем в ZnSe. Уменьшение длины связи увеличивает чувствительность псевдопотенциала к числу учитываемых в нем валентных электронов, и характер связи Zn–X становится более ионным [20]. Учет этого обстоятельства для атома S (использование 14 электронов $2s^22p^63s^23p^4$ вместо $3s^23p^4$) не повлиял на ход дисперсии фононов. Поэтому мы более подробно исследовали влияние учета 20 электронов $3s^23p^63d^{10}4s^2$ в качестве валентных при построении псевдопотенциалов NC-LDA и PAW-LDA для атома Zn на дисперсию фононов в кристалле ZnS.

Из рис. 1, *b* видно, что учет 20 валентных электронов при создании псевдопотенциалов NC и PAW для атома Zn привел к существенному уменьшению несовпадения вычисленной и экспериментальной дисперсии, особенно в случае NC-LDA. Неполное совпадение можно отнести за счет неучета коррекции самовзадействия электронов в DFT [21]. Плотность фононных состояний (полная и вклад каждого атома) с псевдопотенциалами Zn^{20+} мало отличалась от ранее вычисленной в случае Zn^{12+} [8]. Поэтому мы приводим лишь плотности состояний каждой фононной моды, которые могли вычислить, используя формы колебаний во всей зоне Бриллюэна. Оказалось, что плотности акустических и оптических поперечных колебаний расщепляются на два максимума TA1 и TA2, TO1 и TO2 соответственно (рис. 2).

Для выяснения возможной причины улучшения хода дисперсии фононов с Zn^{20+} мы исследовали проектированные электронные плотности атомов Zn и S с псевдопотенциалами NC-LDA для Zn^{12+} и Zn^{20+} . Чтобы не усложнять рис. 3, мы привели лишь плотности для орбиталей цинка в ограниченной области энергий, где

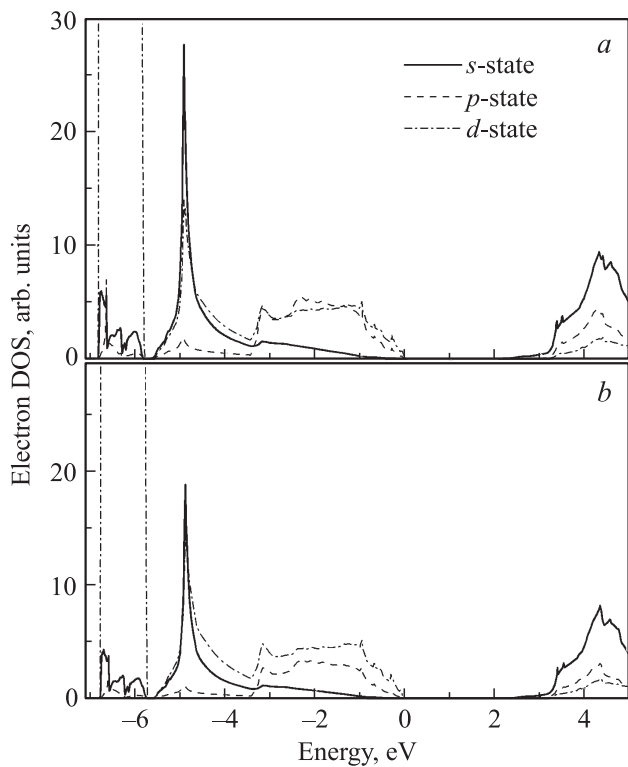


Рис. 3. Проектированная электронная плотность атома Zn в ZnS, вычисленная с псевдопотенциалом Zn¹²⁺ (a) и Zn²⁰⁺ (b) в приближении NC-LDA.

наиболее сильно проявляются эффекты гибридизации состояний. Согласно [1–4], интенсивные максимумы в области от -6.8 до -5.8 eV связаны с преимущественным вкладом d -состояний Zn, узкий максимум при -5.0 eV — с s -состояниями Zn, а широкая полоса, простирающаяся от -3.45 eV до нуля, находится в области p -состояний атома S. В области энергий широкой полосы в электронной плотности Zn¹²⁺ виден почти одинаковый вклад d - и p -состояний за счет гибридизации состояний Zn и S. Положение максимумов плотности практически одинаково для Zn¹²⁺ и Zn²⁰⁺, т.е. псевдопотенциал с Zn²⁰⁺ не решает проблему низкой энергии связи d -состояний (6.8 eV вместо 8.97 eV в эксперименте [1]). Поскольку он улучшает фоновую дисперсию, можно предположить, что псевдопотенциал с Zn²⁰⁺ лучше описывает межатомные взаимодействия.

Из-за гибридизации наблюдается вклад s - и p -состояний в области d -состояний от -6.8 до -5.8 eV, состоящей из 12 в Zn¹²⁺ (из 20 в Zn²⁰⁺) d -орбиталей. Сопоставление плотностей s - и p -состояний в d -области показывает, что они уменьшаются почти в 2 раза для Zn²⁰⁺ по сравнению со случаем Zn¹²⁺, т.е. уменьшается их гибридизация с d -состояниями.

Уменьшение гибридизации p -состояний атома S с состояниями атома Zn²⁰⁺ можно видеть в проектированной электронной плотности атома S (рис. 4, a), поскольку вклад p -состояний атома S (широкая полоса,

простирающаяся от -3.45 eV до нуля) был практически одинаковым для Zn¹²⁺ и Zn²⁰⁺, а интенсивности узких максимумов при -6.68 и -4.95 eV, возникающих за счет гибридизации p -состояний атома S с s - и d -состояниями Zn, уменьшались в случае Zn²⁰⁺.

Причиной возникновения гибридизации электронных состояний в кристалле ZnS может быть близость их уровней энергии в свободных атомах Zn и S. В соответствии с [22] разность энергий между уровнями Zn $3d$ и S $3p$ в свободных атомах составляет ~ 3.8 eV, а между уровнями Zn $3d$ и Zn $4s$ ~ 4.9 eV, т.е. уровень Zn $4s$ находится выше уровня S $3p$. Следовательно, d - p -гибридизация между орбиталями атомов Zn и S ожидается более сильной, чем d - s -гибридизация между орбиталями атома Zn. Учитывая проектированные плотности состояний (рис. 3 и 4, a), можно схематически изобразить гибридизацию энергетических уровней в кристалле (рис. 4, b). Поскольку s -состояния Zn видны в зоне d -состояний (рис. 3), следует предположить d - s -гибридизацию в атоме Zn. Как видно из рис. 3, она слабая и поэтому она обуславливает небольшой сдвиг уровней. Затем в предложенной схеме учтена сильная d - p -гибридизация, выталкивающая уровень S $3p$ выше уровня Zn $4s$. И наконец, проявление s -состояний Zn в проектированной плотности p -состояний S (рис. 4, a), вероятно, предполагает s - p -гибридизацию s -состояний Zn и p -состояний S.

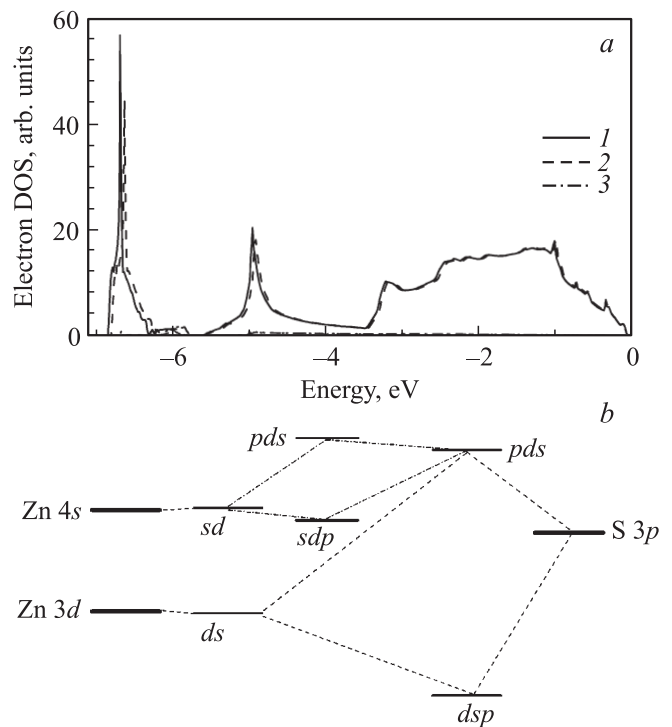


Рис. 4. a) — проектированная электронная плотность p -состояний атома S ZnS, вычисленная с псевдопотенциалом Zn¹²⁺ (1) и Zn²⁰⁺ (2) в приближении NC-LDA, 3 — суммарный вклад s - и d -состояний. b) — схема гибридизации атомных уровней Zn и S в кристалле ZnS.

4. Заключение

Обнаружено, что ход дисперсии фононов в ZnS зависит от числа электронов, учитываемых в валентной оболочке атома цинка. Для корректного описания дисперсии фононов в ZnS должна быть включена полная электронная оболочка с главным квантовым числом $n = 3$ в атоме цинка. В этом случае снижается степень гибридизации d -состояний цинка с валентными p -состояниями серы.

Список литературы

- [1] R. Weidemann, H.-E. Gumlich, M. Kupsch, H.-U. Middelman, U. Becker. *Phys. Rev. B* **45**, 1172 (1992).
- [2] S.-H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **37**, 8958 (1988).
- [3] W. Luo, S. Ismail-Beigi, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* **66**, 195 215 (2002).
- [4] T. Miyake, P. Zhang, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* **74**, 245 213 (2006).
- [5] A.D. Corso, S. Baroni, R. Resta, S. de Gironcoli. *Phys. Rev. B* **47**, 3588 (1993).
- [6] R.K. Kremer, M. Cardona, R. Lauck, G. Siegle, A.H. Romero. [http://arXiv:1112.2124v1\[cond-mat-sci\]](http://arXiv:1112.2124v1[cond-mat-sci]) 9 Dec 2011.
- [7] Б.Н. Маврин, М.Е. Перминова. *ФТТ* **55**, 2428 (2013).
- [8] M. Cardona, R.K. Kremer, R. Lauck, G. Siegle, A. Muñoz, A.H. Romero, A. Schindler. *Phys. Rev. B* **81**, 075 207 (2010).
- [9] B.K. Agrawal, P.S. Yadav, S. Agrawal. *Phys. Rev. B* **50**, 14 881 (1994).
- [10] S.Q. Wang. *J. Cryst. Growth* **287** 185 (2006).
- [11] O. Brafman, S.S. Mitra. *Phys. Rev.* **171**, 931 (1968).
- [12] W.G. Nielsen. *Phys. Rev.* **182**, 838 (1969).
- [13] J. Serrano, A. Cantarero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R.E. Tallman, T.M. Ritter, B.A. Weinstein. *Phys. Rev. B* **69**, 014 301 (2004).
- [14] N. Vagelatos, D. Wehe, J.S. King. *J. Chem. Phys.* **60**, 3613 (1974).
- [15] <http://www.abinit.org>
- [16] K.F. Garrity, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. [http://arXiv:1305.5973v1\[cond-mat.mtrl-sci\]](http://arXiv:1305.5973v1[cond-mat.mtrl-sci]). 25 May 2013.
- [17] <http://opium.sourceforge.net>
- [18] Landolt-Börnstein Tables. New Series. Group III. V. 22a / Ed. O. Madelung. Springer, NY 1986). P. 170.
- [19] M. Rohlfing, P. Kruger, J. Pollmann. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3489 (1995).
- [20] A. Svane, E. Antoncik. *Phys. Rev. B* **33**, 7462 (1986).
- [21] A. Qteish. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 5639 (2000).
- [22] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/Tables/ptable.html>