

Расчеты из первых принципов электронного спектра и плотности состояний кристаллов TlFeS_2 и TlFeSe_2

© Н.А. Исмаилова¹, Г.С. Оруджев^{1,2}, С.Г. Джабаров^{1,2}

¹ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет, Az-1073 Баку, Азербайджан

✉ E-mail: ismayilova_narmin_84@mail.ru

(Получена 20 сентября 2016 г. Принята к печати 30 сентября 2016 г.)

Представлены результаты расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности электронного спектра кристаллов TlFeS_2 и TlFeSe_2 в антиферромагнитной фазе. Исследованы происхождения зон из s -, p -, d -электронных состояний атомов Tl, Fe, S, Se. Установлено, что в этой фазе кристаллы обладают полупроводниковыми свойствами. Величины запрещенной зоны 0.05 эВ (TlFeS_2) и 0.34 эВ (TlFeSe_2) соответственно.

DOI: 10.21883/FTP.2017.04.44341.8290

1. Введение

В последнее время возрос интерес к исследованиям цепочечных полупроводников. Интерес связан с широким спектром физических явлений, наблюдаемых в этих соединениях: магнитные фазовые переходы, антиферромагнитные и парамагнитные состояния, химическое и зарядовое упорядочение ионов и сильной анизотропии физических свойств вдоль различных кристаллографических направлений. Одним из представителей таких кристаллических веществ являются тройные соединения составов TlMeX_2 (где Me — 3d-металл, X = S, Se, Te), обладающих магнитными свойствами [1–4].

Соединения TlFeS_2 и TlFeSe_2 обладают моноклинной структурой с пространственной симметрией $C2/m$. Значения параметров элементарной ячейки в нормальных условиях для TlFeS_2 составляют: $a = 11.646(1) \text{ \AA}$, $b = 5.308(2) \text{ \AA}$, $c = 6.831(3) \text{ \AA}$, $\beta = 116.7(4)^\circ$; для TlFeSe_2 составляют: $a = 11.998(1) \text{ \AA}$, $b = 5.498(9) \text{ \AA}$, $c = 7.108(8) \text{ \AA}$, $\beta = 118.2(3)^\circ$ [5–7]. Тетраэдры FeX_4 расположены вдоль моноклинной кристаллографической оси b . В центре тетраэдров находятся ионы железа Fe^{3+} , а в вершинах расположены ионы халькогена $\text{S}(\text{Se})^{2-}$. Кроме прямого обмена Fe–Fe, магнитное взаимодействие между ионами железа вдоль цепи тетраэдров осуществляется по цепочке атомов Fe–S(Se)–Fe, образующих определенный угол [4].

Эксперименты по порошковой нейтронной дифракции показывают, что при температуре ниже 210 К в TlFeS_2 , 295 К в TlFeSe_2 наблюдается антиферромагнитная фаза. При фазовом переходе резко изменяется угол моноклинности β , при увеличении температуры — уменьшается. С понижением температуры от комнатной до температуры фазового перехода межатомное расстояние Fe–Fe быстро уменьшается и достигает в точке фазового перехода величины $l_{\text{Fe-Fe}} \sim 2.501(3) \text{ \AA}$. При дальнейшем понижении температуры межатомное расстояние Fe–Fe уменьшается слабо [5].

В работе [5] установлено, что магнитные моменты ионов Fe в низкотемпературной антиферромагнитной фазе в плоскости (ab) ориентированы антипараллельно вдоль оси b . При высоких давлениях TlFeS_2 и TlFeSe_2 сохраняют моноклинную кристаллическую структуру, магнитная фаза не наблюдается [7].

В настоящей работе проведено исследование кристаллической структуры и спектра плотности состояний электронов соединений TlFeS_2 и TlFeSe_2 методом функциональной плотности.

2. Метод расчета и кристаллическая структура

В статье представлены результаты расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности [8] электронного спектра кристаллов TlFeS_2 , TlFeSe_2 в антиферромагнитной фазе. Электронная структура кри-

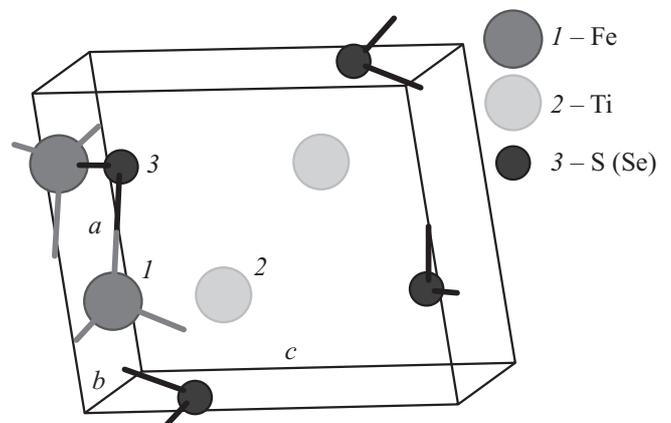


Рис. 1. Кристаллическая структура примитивной ячейки одномерного соединения TlFeS_2 (TlFeSe_2). Сферы с малого, среднего и большого размера представляют собой атомы S (Se), Fe, и Tl соответственно, а a , b , c параметры элементарной ячейки.

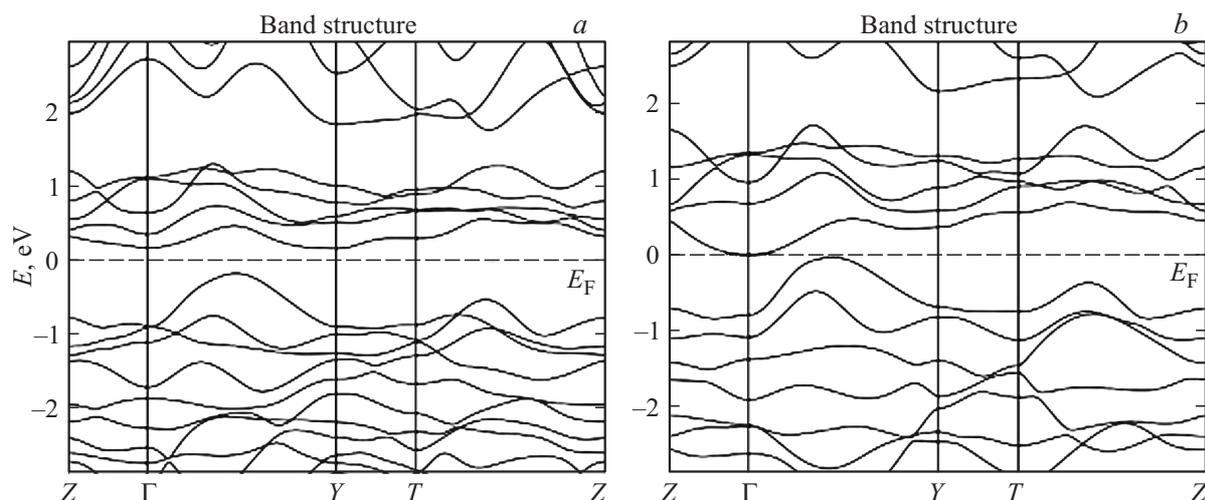


Рис. 2. Рассчитанная зонная структура с приближением SGGA для TlFeSe_2 (a) и TlFeS_2 (b) в антиферромагнитной фазе вблизи уровня Ферми.

сталлов изучена с использованием пакета программ Quantum Wise — Atomistix Tool Kit [9] в приближении SGGA (спин-обобщенная градиентная аппроксимация) [10] обменно-корреляционным потенциалом, электрон-ионные взаимодействия учтены через псевдопотенциал FHI (Fritz Haber Institute) [11]. Расчеты показывают, что элементарные ячейки (рис. 1) полупроводниковых кристаллов соединений TlFeS_2 , TlFeSe_2 со слоисто-цепочечной структурой состоят из слоевых пакетов Fe_4S_{10} , $\text{Fe}_4\text{Se}_{10}$, которые в свою очередь образованы тетраэдрами FeS_4 , FeSe_4 . В центре тетраэдров находятся ионы железа Fe^{3+} , а в вершинах расположены ионы халькогенов S^{2-} , Se^{2-} . Пирамиды образованных слоев обращены друг к другу вершинами, и в получившихся таким образом тригональных полостях располагаются атомы Tl. Это полностью согласуется с предыдущими экспериментальными результатами [4]. Элементарная ячейка кристалла содержит четыре формульные единицы. Преобразование одного атома Fe в другой происходит операцией инверсии. Атомы Tl, S

и Se расположены в стандартных положениях $4(i)$, а атомы Fe в положении $4(g)$. Количество электронов, рассматриваемых как валентные электроны, составляло 3 для Tl $6s^2 6p^1$, 8 для Fe $3d^6 4s^2$, 6 для S, Se $3s^2 3p^4$. Для определения координат атомов и параметров решетки примитивной ячейки TlFeS_2 , TlFeSe_2 межатомные силы были оптимизированы до $0.001 \text{ эВ/\text{Å}}$, тензор механических напряжений был оптимизирован до $0.001 \text{ эВ/\text{Å}^3}$. Оптимизированные значения параметра элементарной ячейки составили $a = 11.846 \text{ \AA}$, $b = 5.04 \text{ \AA}$, $c = 6.768 \text{ \AA}$, $\beta = 117.343^\circ$ для TlFeS_2 , $a = 12.176 \text{ \AA}$, $b = 5.431 \text{ \AA}$, $c = 7.262 \text{ \AA}$, $\beta = 118.364^\circ$ для TlFeSe_2 соответственно, что хорошо согласуется с результатами работы [5–7].

3. Обсуждение результатов

Анализируя результаты экспериментов по магнитной восприимчивости и зависимости электрического

Рассчитанные в SGGA приближении с FHI псевдопотенциалом локальные магнитные моменты атомов ячейки TlFeS_2 , TlFeSe_2 и суммарный магнитный момент в АФМ и ФМ фазах при разных ориентациях спина

Соединение	TlFeS_2				TlFeSe_2			
	АФМ		ФМ		АФМ		ФМ	
Фаза								
Направление спина	Спин вверх	Спин вниз	Спин вверх	Спин вниз	Спин вверх	Спин вниз	Спин вверх	Спин вниз
1 Tl	1.605	1.605	1.632	1.613	1.666	1.666	1.721	1.635
2 Tl	1.605	1.605	1.632	1.613	1.666	1.666	1.721	1.635
3 Fe	5.202	2.848	4.341	3.733	2.357	5.503	5.341	2.52
4 Fe	2.848	5.202	4.341	3.734	5.502	2.358	5.341	2.52
5 S	2.942	2.942	2.959	2.892	2.956	2.955	2.958	2.936
6 S	2.942	2.942	2.959	2.892	2.948	2.948	2.959	2.936
7 S	2.928	2.928	2.942	2.888	2.948	2.948	2.979	2.909
8 S	2.928	2.928	2.942	2.888	2.948	2.948	2.979	2.909
$\mu_{\text{total}} (\mu\text{Bohr})$	0		1.495		0		5.999	

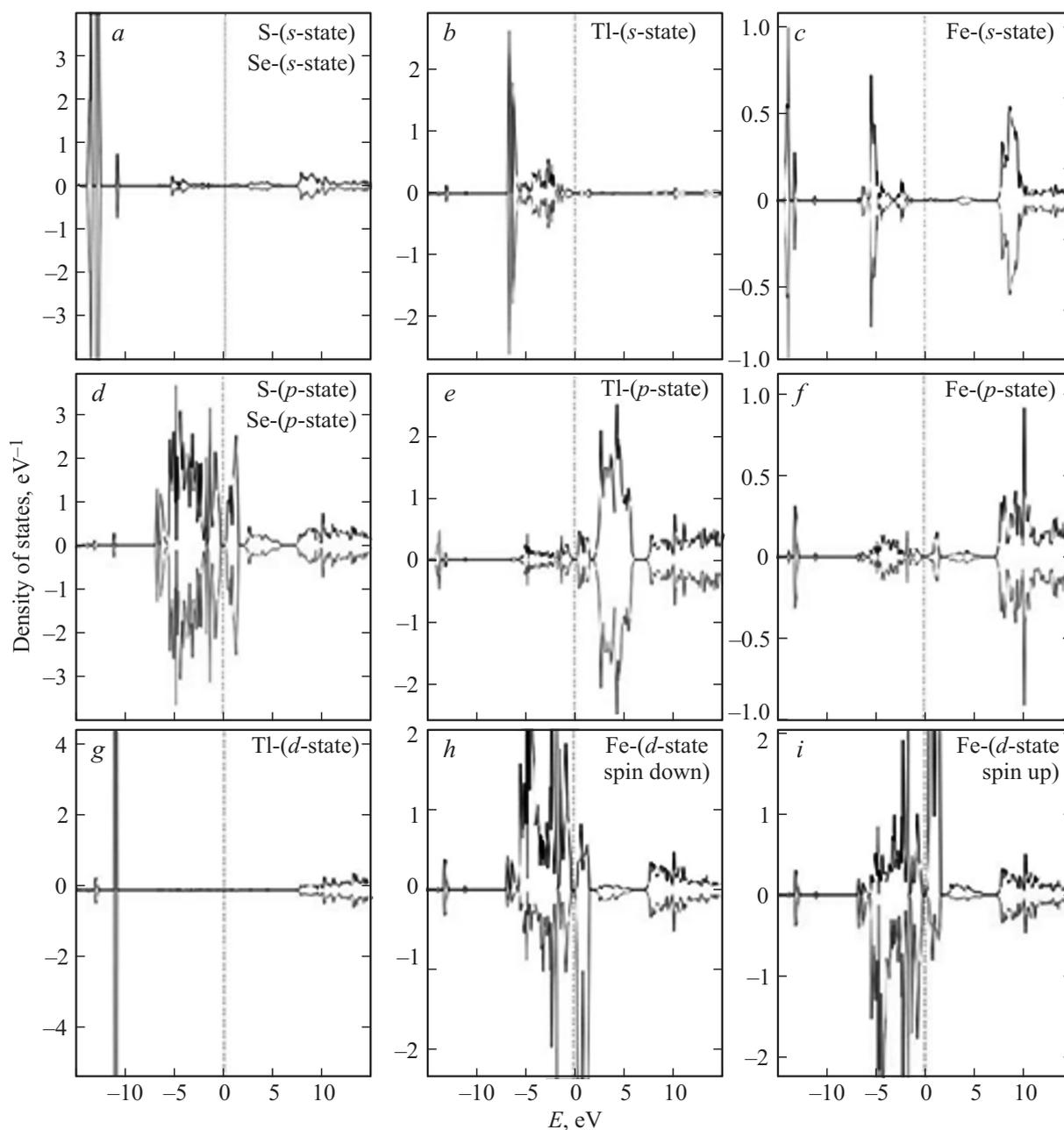


Рис. 3. Локальные плотности состояний TlFeS_2 , TlFeSe_2 для S(Se): s — (a), p — (b), для Tl: s — (c), p — (d), d — (e), для Fe s — (f), p — (g) и плотность состояний „spin up“ и „spin down“ поляризаций для Fe: d — (h), d — (i).

сопротивления от температуры монокристаллов TlFeS_2 , TlFeSe_2 [4], было определено, что эти кристаллы являются антиферромагнитными полупроводниками. Проведенные расчеты методом теории функционала плотности в приближении SGGA действительно подтверждают, что эти кристаллы являются антиферромагнитными полупроводниками. Так как полная энергия на кристаллической ячейке в антиферромагнитной фазе в кристалле TlFeS_2 : -4115.50249 эВ (TlFeSe_2 : -4255.7188 эВ) ниже, чем полная энергия ячейки в ферромагнитной фазе -4115.09247 эВ (TlFeSe_2 : -4254.9318 эВ), то в этой фазе кристаллы являются полупроводниковыми соединени-

ями. На рис. 2 показаны рассчитанные зонные структуры кристаллов TlFeS_2 , TlFeSe_2 в антиферромагнитной фазе. Из рисунка видно, что в обоих кристаллах дно зоны проводимости находится в симметричной точке зоны Бриллюэна Γ , а потолок валентной зоны расположен между симметричными точками Γ и Y . Этот факт показывает, что края области фундаментального поглощения кристаллов образуются непрямыми переходами. Ширины запрещенной зоны составляют 0.05 эВ для TlFeS_2 и 0.34 эВ для TlFeSe_2 .

Из рис. 3 видно, что d -состояния атомов Fe спин вверх и спин вниз, компенсируя друг друга, образо-

ывают антиферромагнитную фазу. Рассчитанные локальные магнитные моменты Fe в ферромагнитной фазе показывают, что локальный магнитный момент Fe ($\mu = 1.21\mu_{\text{Bohr}}$) дает наибольший вклад в полный FM-момент ($\mu = 1.495\mu_{\text{Bohr}}$) в примитивной ячейке TlFeS_2 , также рассчитанный для примитивной ячейки TlFeSe_2 локальный магнитный момент Fe ($\mu = 5.642\mu_{\text{Bohr}}$) дает наибольший вклад в полный FM-момент ($\mu = 5.999\mu_{\text{Bohr}}$).

Локальные магнитные моменты атомов ячеек и суммарный магнитный момент в AFM и FM фазах при разных ориентациях спина приведены в таблице.

Из рассчитанных парциальных плотностей (рис. 3) электронных состояний кристаллов было установлено, что дно зоны проводимости в области (0.01–2) эВ образовано из $3d$ и $3p$ электронных состояний атомов Fe и S(Se) соответственно. Учитывая тот факт, что в кристалле TlFeSe_2 дно зоны проводимости начинается с 0.2 эВ, то $3p$ состояния атомов Se будут способствовать формированию диапазона (0.2–2). Также из этих состояний образуются валентные зоны в интервале (-5–-0.02) эВ для TlFeS_2 , а для кристалла TlFeSe_2 $3p$ состояния атомов Se образуют валентные зоны в интервале (-5–-0.15) эВ. Валентная зона в интервале (-13–-14) эВ в основном берет свое происхождение из $-3s$ состояний атомов S(Se). Частично в образовании этих зон участвуют Fe $-4p$, $-4s$ состояния атомов.

$5d$ электронные состояния атомов Tl делают вклад в образование зон проводимости в интервале (7–9) эВ, валентная зона в области (-6–-7) эВ в основном берет свое происхождение из $6s$ состояний атомов Tl и частично из $4s$ состояний атомов Fe. $6p$ состояния атомов Tl делают вклад в образование зоны проводимости в интервале (3–5) эВ. Зона проводимости в интервале (8–10) эВ в основном образуется из $-5d$ состояний атомов Tl и частично из $-4s$, $-4p$ состояний атомов Fe.

4. Заключение

Установлено, что соединения TlFeS_2 , TlFeSe_2 в антиферромагнитной фазе имеют полупроводниковые свойства с шириной запрещенной зоны TlFeS_2 — 0.05 эВ, TlFeSe_2 — 0.34 эВ. Потолок валентной зоны находится между симметричными точками Γ и Y , дно зоны проводимости находится в симметричной точке зоны Бриллюэна Γ . Основной вклад зон в окрестности уровня Ферми дают $-3d$ состояния атомов Fe и $-3p$ состояния атомов S (Se), частично эти состояния образуются из $-6s$ состояний атомов Tl.

Список литературы

- [1] A. Kutoglu. Naturwissenschaften B, **61** (3), 125 (1974).
- [2] M. Rosenberg, A. Knuller, H. Sabrowsky, C. Platte. Phys. Chem. Sol., **43** (2), 87 (1982).
- [3] Р.Г. Велиев, Р.З. Садыхов, Ю.Г. Асадов, Э.М. Керимова, А.И. Джабаров. Кристаллография, **53** (1), 131 (2008).

- [4] Z. Seidov, H.A. Krug von Nidda, J. Hemberger, A. Loidl, G. Sultanov, E. Kerimova, A. Panfilov. Phys. Rev. B, **65**, 014433 (2001).
- [5] Э.Б. Аскеров, N.T. Dang, А.И. Бескровный, А.И. Мададзада, Д.И. Исмаилов, Р.Н. Мехдиева, S.H. Jabarov, Э.М. Керимова. ФТП, **49** (7), 899 (2015).
- [6] Э.Б. Аскеров, А.И. Мададзада, А.И. Бескровный, Д.И. Исмаилов, Р.Н. Мехдиева, С.Г. Джабаров, Э.М. Керимова, Д. Неов. Пов. рент., синх. и нейт. исслед., **12**, 5 (2014).
- [7] E.B. Asgerov, N.T. Dang, D.I. Ismayilov, S.E. Kichanov, R.N. Mechdiyeva, A.I. Madadzada, S.H. Jabarov, E.M. Kerimov, E.V. Lukin. Mod. Phys. Lett. B, **29**, 1350107 (2015).
- [8] P. Hohenberg, W. Khon. Phys. Rev. B, **136**, B864 (1964).
- [9] <http://quantumwise.com/>
- [10] J. Perdew, K. Burk, Y. Wang. Phys. Rev. B, **54**, 16533 (1996).
- [11] M. Fuchs, M. Scheffler. Comput. Phys. Commun., **119**, 67 (1999).

Редактор Г.А. Оганесян

Calculations electron spectrum and density of states for TlInS_2 and TlFeSe_2 crystals from first principles

N.A. Ismayilova¹, H.S. Orudjev^{1,2}, S.H. Jabarov^{1,2}

¹ Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan Technical University,
Az-1073 Baku, Azerbaijan

Abstract It was established that in the antiferromagnetic phase compounds TlFeS_2 , TlFeSe_2 have semiconducting properties with a forbidden zone TlFeS_2 — 0.05 eV and TlFeSe_2 — 0.34 eV. The maximum of the valence band is between the symmetrical point Γ and Y , the bottom of conduction band is in the symmetrical point of the Brillouin zone Γ . The main contribution of the zones in the vicinity of the Fermi level gives $-3d$ states of Fe atoms and $-3p$ state of S (Se) atoms, partly these states are formed from $-6s$ states of Tl atoms.