

03

## Электронная структура кристалла $\text{CuBS}_2$

© 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  $\text{CuBS}_2$ . Установлено, что кристалл является псевдопрямоугольным, а наилучшая теоретическая оценка оптической ширины запрещенной зоны составляет 3.44 eV. Верхняя валентная зона кристалла  $\text{CuBS}_2$  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 ( $\text{CuFeS}_2$ ) с химической формулой  $\text{CuBS}_2$  (тиоборат меди). Для синтезированного кристалла  $\text{CuBS}_2$  с помощью метода Ритвельда были установлены параметры тетрагональной кристаллической ячейки  $a = 0.5044(1)$  nm и  $c = 0.8947(2)$  nm. Особенностью данного соединения является наличие катионных тетраэдров  $\text{BS}_4$ . 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  $\text{CuBS}_2$  как широкозонный кристалл семейств  $A^1B^3C_2^6$ .

Основной целью настоящей работы является исследование электронного строения кристалла  $\text{CuBS}_2$  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  $\text{CuBS}_2$  со структурой халькопирита представлена на рис. 1. В элементарной ячейке  $\text{CuBS}_2$  содержится восемь атомов (две формульные единицы). Атомы Cu и B упорядоченно расположены в катионных подрешетках, образуя в пространстве кристалла „катионные тетраэдры“  $\text{CuS}_4$  и  $\text{BS}_4$ , связанные между собой атомами серы, которые в свою очередь образуют „анионные тетраэдры“  $\text{Cu}_2\text{SB}_2$ , 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  $\text{CuBS}_2$  имеет наибольшее тетрагональное сжатие ( $c/a = 1.774$ ), подобно кристаллу  $\text{MgSiP}_2$  ( $c/a = 1.766$  [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  $\text{CuBS}_2$  при нормальных условиях: стабилизации и упорядочения атомов бора можно добиться лишь при высоком давлении.

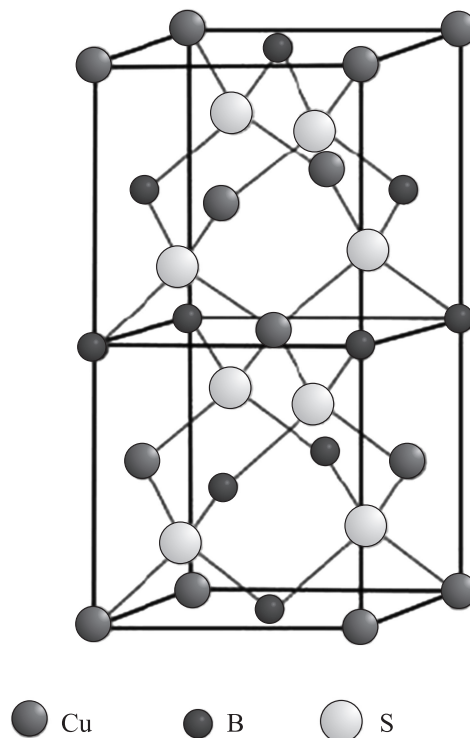


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{CuBS}_2$ .

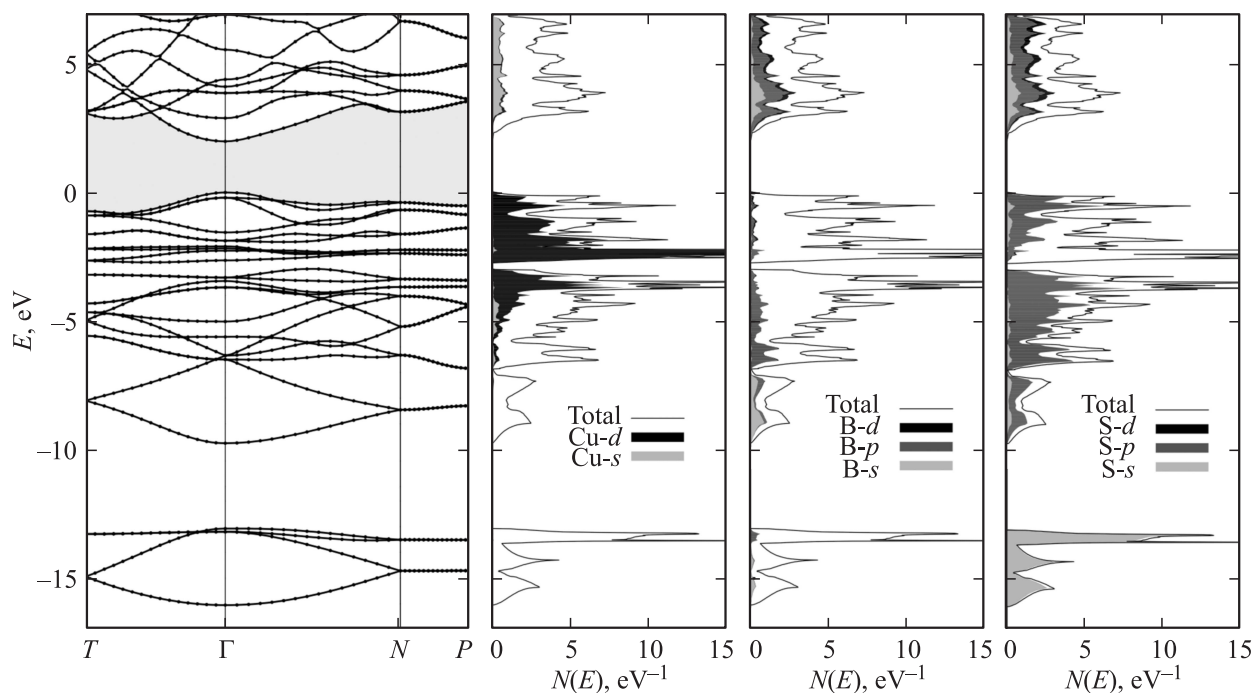


Рис. 2. Зонная структура и плотность состояний  $\text{CuBS}_2$  (LDA расчет).

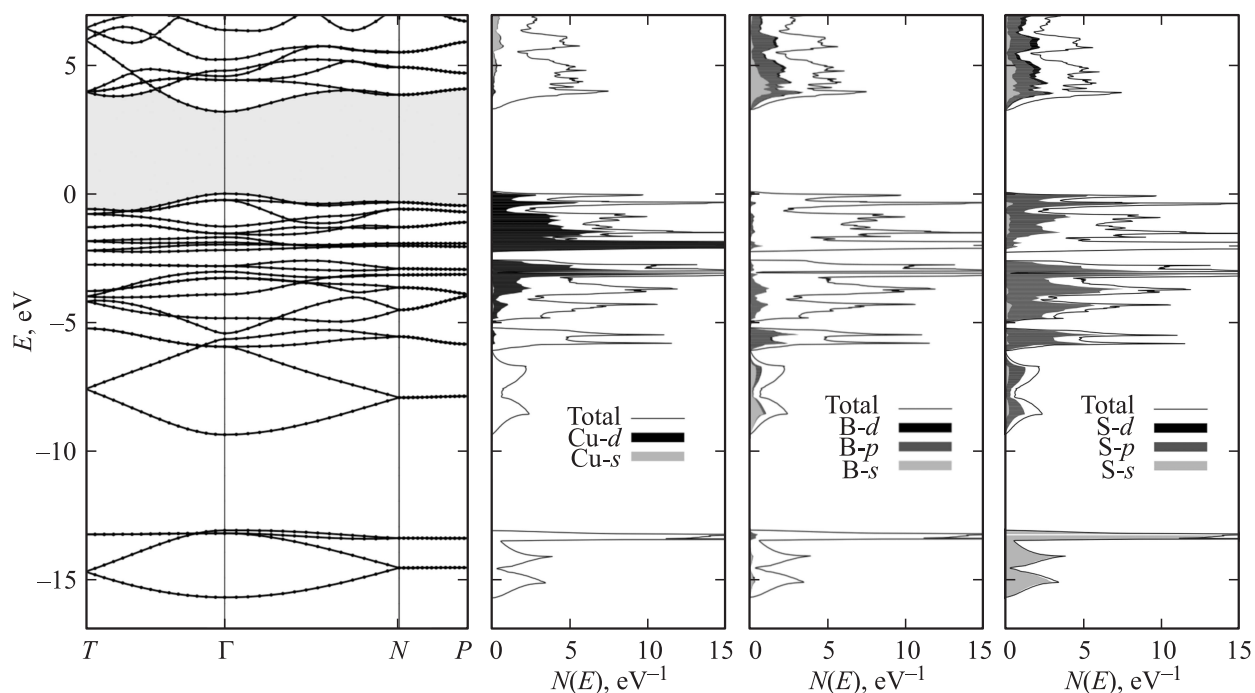


Рис. 3. Зонная структура и плотность состояний  $\text{CuBS}_2$  (GGA расчет).

### 3. Метод и параметры расчета

Расчет электронной структуры кристалла  $\text{CuBS}_2$  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  $196.0 \text{ Ry}$  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  $\text{CuBS}_2$ , 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  $\Gamma$ .

Спектр электронных состояний кристалла  $\text{CuBS}_2$  имеет вид, характерный для соединений типа  $\text{ABC}_2$  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  $16.1 \text{ eV}$  для LDA-приближения. Самая нижняя зона в области энергий от  $-16.1$  до  $-13.1 \text{ eV}$  содержит преобладающий вклад  $s$ -состояний атомов серы. Выше нее на удалении порядка  $3.3 \text{ eV}$  (в интервале от  $-9.8$  до  $-6.5 \text{ eV}$ ) расположена зона, которая обычно отделена от верхней валентной зоны и содержит вклады преимущественно  $s$ -состояний B и  $p$ -состояний S. В случае  $\text{CuBS}_2$  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  $\text{CuBS}_2$  на глубине  $-2.5 \text{ eV}$  наблюдается энергетический разрыв порядка  $0.25 \text{ eV}$ , а валентная зона в интервале от  $-9.8$  до  $-2.5 \text{ eV}$  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  $2.5 \text{ eV}$  и содержит основной вклад расщепленных  $d$ -состояний атомов меди, формирующих узкую полосу на глубине  $-2.5 \text{ eV}$  и далее переходящих в зоны  $p$ -состояний

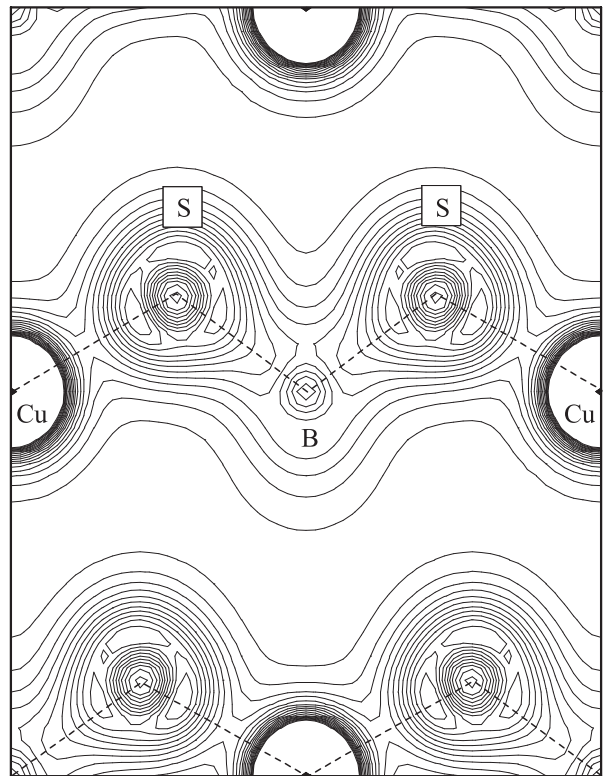


Рис. 4. Распределение электронной плотности в плоскости (110)  $\text{CuBS}_2$ .

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

Зона проводимости  $\text{CuBS}_2$ , 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  $\Gamma$ , имеет симметрию  $\Gamma_{3c}$ , что позволяет классифицировать кристалл  $\text{CuBS}_2$  как псевдопрямозонный, поскольку переход  $\Gamma_{4v} \rightarrow \Gamma_{3c}$  запрещен. Минимальный по энергии прямой разрешенный переход возможен между уровнями  $\Gamma_{5v}$  и  $\Gamma_{3c}$ , что определяет оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g = E(\Gamma_{3c}) - E(\Gamma_{5v})$ , значение которой в LDA расчете составляет  $2.19 \text{ eV}$ . Эта величина занижена в сравнении с экспериментальной оценкой  $3.61 \text{ eV}$  [1], что является хорошо известным недостатком локального приближения. Ближайшие локальные минимумы находятся в точках  $N$  и  $T$  на удалении  $0.65 \text{ eV}$ .

На рис. 4 представлены результаты вычислений для  $\text{CuBS}_2$  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  $\text{CuBS}_2$  равно  $E_g(\text{GGA}) = 3.44 \text{ eV}$ , что устраняет занижение 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  $2.6 \text{ eV}$ , а всей валентной зоны до  $-15.8 \text{ eV}$ ; заметные изменения наблюдаются также в области  $d$ -зон меди, которые полностью „выпрямляются“ в направлении  $N-P$ .

Картина распределения электронного заряда  $\text{CuBS}_2$  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  $\text{CuBS}_2$ .

Валентная зона, наряду с характерной для семейства халькопирита топологией зон, имеет особенности, обусловленные наличием атомов B, образующих донорно-акцепторную связь с атомами S; кристалл  $\text{CuBS}_2$  является псевдопрямозонным, с экстремумами валентной зоны ( $\Gamma_{4v}$ ) и зоны проводимости ( $\Gamma_{3c}$ ) 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  $0.2 \text{ eV}$ .

Распределение электронного заряда характеризует кристалл  $\text{CuBS}_2$  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  $\text{CuBS}_2$  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).