

СВОЙСТВА ПОЛУХЕЙСЛЕРОВСКИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ СФАЛЕРИТА

Басалаев Ю.М.¹, Стародубцева М.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», Кемерово, Россия, e-mail: ymbas@kemsu.ru

С использованием ab-initio программного кода CRYSTAL, основанного на теории функционала плотности, исследованы структурные, электронные и упругие свойства 17 полухейслеровских соединений $A^1B^2X^5$. Полухейслеровские кристаллы типа $A^1B^2X^5$ являются аналогами бинарных алмазоподобных соединений типа A^3X^5 со структурой сфалерита (структура типа ZnS, группа симметрии F-43m). Для всех соединений, проведена процедура оптимизации геометрии кристалла. Вычисленные значения постоянных решетки и ширины запрещенной зоны могут быть использованы в качестве основной информации при подборе перспективных для практического применения материалов. Вычисленные упругие постоянные показывают, что исследованные материалы являются механически стабильными при обычных условиях. Установлено, что большинство материалов являются хрупкими. Вычисленные значения микротвердости сопоставимы с микротвердостями бинарных аналогов A^3X^5 со структурой сфалерита (ZnS): AlN, AlP и AlAs.

Ключевые слова: полухейслеровские кристаллы, алмазоподобные кристаллы, ширина запрещенной зоны, постоянная решетки, упругие свойства, микротвердость, фоновые частоты.

PROPERTIES OF HALF-HEUSLER DIAMOND-LIKE COMPOUNDS HAVING THE ZINCBLENDE STRUCTURE

Basalaev Y.M.¹, Starodubtseva M.V.¹

¹Kemerovo State University, Kemerovo, Russia, e-mail: ymbas@kemsu.ru

We investigated structural, electronic and elastic properties of 17 half-Heusler compounds $A^1B^2X^5$ with use ab-initio the program code CRYSTAL based on the density functional theory. $A^1B^2X^5$ crystals are analogous binary diamond-type compounds A^3X^5 with the lattice zincblende (ZnS-type, space group F-43m). For all compounds, we have optimized the lattice constant. The calculated constant lattices and band gaps can be used as the basic information for selection of perspective materials for practical application. The calculated elastic constants show that the investigated materials are mechanically stable at ambient condition. Most of the materials are brittle. The calculated values of microhardness are comparable to those of binary analogues A^3X^5 with the lattice zincblende (ZnS): AlN, AlP and AlAs.

Keywords: half-Heusler compounds, diamond-like compounds, band gap, lattice constant, elastic properties, microhardness, phonon frequencies.

Полухейслеровские (half-Heusler) соединения вида $A^1B^2X^5$ (где A и B – элементы I и II группы периодической системы, а X – элементы V группы) являются широким классом материалов, перспективных для применения в различных приборах и устройствах. Данные кристаллы обладают высокой температурной стабильностью и могут применяться, например, при производстве солнечных элементов. Актуальной является задача повышения работоспособности гетероструктуры ZnO/CdS/CuInSe₂ путем подбора буферного слоя между окном (ZnO) солнечного элемента и его поглощающим слоем (CuInSe₂), который давал бы минимум потерь энергии и был бы экологически безвредным, для этой цели может быть использована группа соединений $A^1B^2X^5$ [4, 5].

Ранее в работах [1-3] мы исследовали электронную структуру полухейслеровских кристаллов вида $LiBX$ ($B=Mg, Ca, Zn; X=N, P, As$), где в частности, изучили особенности формирования в них зонной структуры, плотности состояний и химической связи.

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности представлены результаты расчета ширины запрещенной зоны E_g , упругих свойств и фононных частот для 17 полухейслеровских кристаллов: $LiBX$ (где $B=Be, Mg, Ca, Zn; X=P, As$), $NaBX$ (где $B=Mg, Ca, Zn; X=P, As$), $AgBX$ (где $B=Mg, Ca; X=P, As$) со структурой сфалерита.

Кристаллическая структура, метод и параметры расчета

Полухейслеровские кристаллы типа $A^1B^2X^5$ (рис.1) являются аналогами бинарных алмазоподобных соединений типа A^3X^5 со структурой сфалерита (структура типа ZnS , группа симметрии $F-43m$). Кристаллическая ячейка содержит 3 атома (одна формульная единица). Атомы в элементарной ячейке занимают следующие позиции: $A=(0.5,0.5,0.5)$, $B=(0,0,0)$ и $X=(0.25,0.25,0.25)$, выраженные в единицах постоянной решетки a .

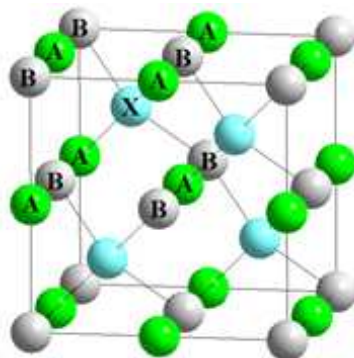


Рис. 1. Структура полухейслеровских соединений $A^1B^2X^5$

Вычисление электронной структуры исследуемых соединений $A^1B^2X^5$ осуществлялось в рамках теории функционала плотности DFT, составляющей основу программного кода CRYSTAL. Для расчетов использовали гибридный метод B3LYP и расширенный валентно-расщепленный базис контрактированных гауссовых орбиталей TZVP (Triple-Zeta Valence).

Параметры кристаллической структуры a для большинства соединений $A^1B^2X^5$ брались нами из теоретических работ. Для кристаллов $LiCaAs$ и $AgCaAs$ значение параметра решетки вычислялось по формуле:

$$a = \frac{2 \cdot (r_A + r_B + r_X)}{\sqrt{3}}, \quad (1)$$

где r_A, r_B, r_X атомные ковалентные радиусы элементов, входящих в состав соединения.

Для всех исследуемых кристаллов была проведена стандартная процедура оптимизации геометрии, заложенная в программном коде CRYSTAL. Вычисленное таким образом значение параметра решетки гипотетического кристалла $LiCaAs$ было определено нами в

работе [2]. Полученные в результате оптимизации значения равновесных параметров кристаллической решетки a приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки a , Å и ширина запрещенной зоны E_g , эВ (*dir* – кристалл прямозонный, *ind* – кристалл непрямозонный) соединений $A^1B^2X^5$

| Соединение | a , Å наш расчет | a , Å эксперимент | a , Å [4] | E_g , эВ наш расчет | E_g , эВ эксперимент |
|------------|-----------------------|------------------------|----------------|--------------------------|---------------------------|
| LiBeP | 5.309 | - | 5.368 [5] | 4.4 (<i>dir</i>) | - |
| LiMgP | 5.928 | 6.005 [9] | 6.019 | 2.7 (<i>ind</i>) | 2.43 [9] |
| LiCaP | 6.488 | - | 6.506 | 2.8 (<i>dir</i>) | - |
| LiZnP | 5.754 | 5.765 [7] | 5.757 | 1.7 (<i>dir</i>) | 2.04 [7] |
| NaMgP | 6.180 | - | 6.376 | 1.9 (<i>ind</i>) | - |
| NaCaP | 6.713 | - | 6.790 | 2.6 (<i>ind</i>) | - |
| NaZnP | 6.082 | - | 6.149 | 0.8 (<i>dir</i>) | - |
| AgMgP | 5.995 | - | 6.141 | 1.8 (<i>dir</i>) | - |
| AgCaP | 6.508 | - | 6.478 | 1.8 (<i>dir</i>) | - |
| LiBeAs | 5.603 | - | 5.578 [5] | 4.4 (<i>ind</i>) | - |
| LiMgAs | 6.149 | 6.180 [10] | 6.210 | 2.8 (<i>dir</i>) | 2.38 [8] |
| LiCaAs | 6.719 | - | - | 2.6 (<i>dir</i>) | - |
| LiZnAs | 5.911 | 5.940 [6] | 5.980 | 1.6 (<i>dir</i>) | 1.51 [6] |
| NaMgAs | 6.430 | - | 6.555 [5] | 2.7 (<i>dir</i>) | - |
| NaCaAs | 6.966 | - | 6.960 [5] | 2.2 (<i>dir</i>) | - |
| NaZnAs | 6.284 | 5.912 [10] | 6.348 [5] | 0.4 (<i>dir</i>) | - |
| AgCaAs | 6.695 | - | - | 1.9 (<i>dir</i>) | - |

Электронная структура

Расчет энергетической зонной структуры кристаллов $A^1B^2X^5$ проводился в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна сфалерита (в ед. $2\pi/a$): $\Gamma(0,0,0)$, $X(0,0,0.5)$, $L(0.5,0.5,0.5)$, и вдоль соответствующих направлений. Подробный расчет электронной структуры для Li-содержащих соединений был проведен нами в работе [3], где было установлено, что структура валентной зоны и зоны проводимости кристаллов $A^1B^2X^5$ подобна структуре зон их бинарных аналогов – кристаллов A^3X^5 с решеткой сфалерита, а также было определено, что ключевую роль в формировании валентной зоны кристаллов играют анионы X.

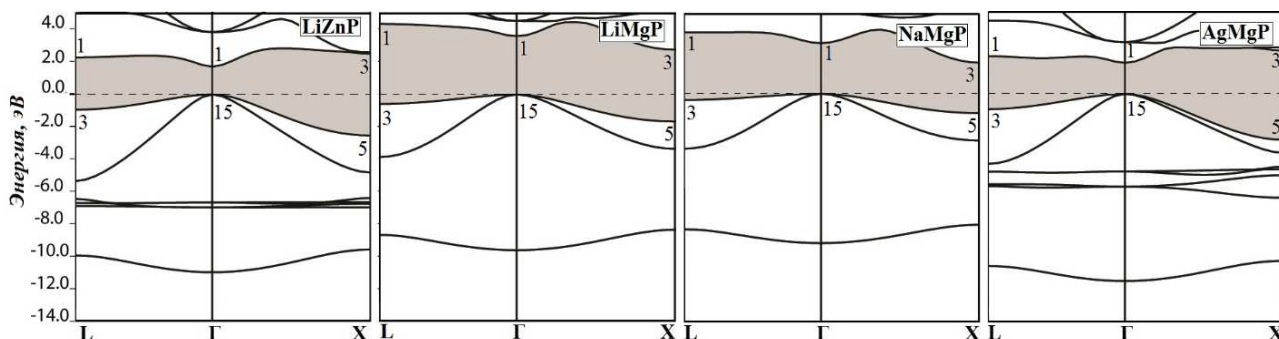


Рис. 2. Зонная структура кристаллов LiZnP, LiMgP, NaMgP, AgMgP

Характерный вид зонной структуры исследуемых кристаллов представлен на примере фосфидов (рис.2). Валентная зона LiMgP и NaMgP состоит из двух разрешенных зон, разделенных запрещенной полосой энергии порядка 5 эВ, содержащих в основном вклады s - и p -состояний атомов P. В кристалле LiZnP , в районе этой полосы расположена узкая d -зона атомов Zn. У кристалла AgMgP наблюдается более широкая дисперсия (2 эВ), в сравнении с d -зоной атомов Zn, дисперсия которой находится в пределах 1 эВ.

Установлено, что кристаллы $A^1B^2X^5$ делятся на прямозонные (*dir*), если дно зоны проводимости и вершина валентной зоны реализуются в центре зоны Бриллюэна с симметрией Γ_{1C} и Γ_{15V} , соответственно; и непрямозонные (*ind*), поскольку дно зоны проводимости реализуется в точке X, с симметрией X_{3C} [3]. Среди фосфидов на рис.2 прямозонными являются LiZnP и AgMgP , а непрямозонными – LiMgP и NaMgP .

Вычисленные значения ширины запрещенной зоны в сравнении с экспериментальными данными представлены в таблице 1. Из 17 соединений значение запрещенной зоны для 11 кристаллов (таблица 1) приходится на область видимого спектра (от 1.8 до 3.2 эВ). Ширина запрещенной зоны кристаллов LiBeP и LiBeAs соответствует значению 4.4 эВ, что позволяет сделать вывод, что данные соединения являются диэлектриками.

Механические свойства и колебательные моды

Упругие свойства кристаллов LiBX (где $B=\text{Be, Mg, Ca, Zn}$; $X=\text{P, As}$), NaBX (где $B=\text{Mg, Ca, Zn}$; $X=\text{P, As}$), AgBX (где $B=\text{Mg, Ca}$; $X=\text{P, As}$) представляют научный и практический интерес. Это обусловлено, с одной стороны, особенностью их кристаллической структуры и химического состава, изучение которых с учетом деформационных воздействий расширяет знания о природе сил взаимодействия между атомами, входящими в состав данных соединений. С другой стороны, знание упругих свойств необходимо для подбора материалов в зависимости от сферы их применения.

В таблице 2 представлены, вычисленные нами из первых принципов упругие константы C_{11} , C_{12} , C_{44} , объемные модули упругости (K), коэффициент Пуассона (ν), модуль Юнга (E), модуль сдвига (G) кристаллов $A^1B^2X^5$. На основе этих параметров вычислялись коэффициент Грюнайзена (γ_D) и микротвердость H (ГПа). Вычисленные упругие постоянные удовлетворяют условиям механической устойчивости, которые показывают, что в нормальных условиях соединения полухейслеровского типа $A^1B^2X^5$ механически устойчивы.

Коэффициент Пуассона (ν) характеризует стремление материала в процессе деформации сохранить свой объем. Если $\nu=0.5$, материал считается несжимаемым. Среди рассматриваемых нами полухейслеровских кристаллов, наибольшее значение ν имеет AgMgP (0.35), наименьшее LiZnP (0.18).

Таблица 2

Параметры, характеризующие упругость полухейслеровских кристаллов $A^1B^2X^5$

| $A^1B^2X^5$ | C_{11} | C_{44} | C_{12} | E | G | K | ν | K/G | H | γ_D | v_L | v_S | ω_{LO} | | ω_{TO} | |
|-------------|----------|----------|----------|-----|----|----|-------|------|----|------------|-------|-------|---------------|-----|---------------|-----|
| LiBeP | 202 | 71 | 49 | 176 | 73 | 98 | 0,2 | 1,34 | 15 | 1,3 | 9,8 | 5,9 | 515 | 943 | 511 | 536 |
| LiMgP | 140 | 51 | 37 | 123 | 51 | 70 | 0,21 | 1,38 | 10 | 1,3 | 8,4 | 5,1 | 379 | 707 | 376 | 412 |
| LiCaP | 95 | 14 | 17 | 55 | 21 | 42 | 0,28 | 1,98 | 3 | 1,7 | 7,0 | 2,7 | 305 | 522 | 292 | 364 |
| LiZnP | 132 | 58 | 35 | 127 | 54 | 66 | 0,18 | 1,23 | 11 | 1,2 | 6,0 | 4,0 | 429 | 886 | 342 | 561 |
| NaMgP | 133 | 38 | 43 | 101 | 40 | 72 | 0,26 | 1,79 | 6 | 1,5 | 7,7 | 4,1 | 379 | 707 | 376 | 412 |
| NaCaP | 105 | 33 | 22 | 86 | 36 | 49 | 0,2 | 1,35 | 7 | 1,3 | 7,1 | 4,0 | 331 | 587 | 329 | 379 |
| NaZnP | 109 | 22 | 33 | 70 | 27 | 57 | 0,29 | 2,10 | 4 | 1,7 | 5,5 | 2,5 | 322 | 707 | 259 | 434 |
| AgMgP | 118 | 39 | 77 | 80 | 30 | 89 | 0,35 | 2,97 | 3 | 2,1 | 4,8 | 2,8 | 251 | 785 | 245 | 446 |
| AgCaP | 94 | 26 | 41 | 67 | 26 | 58 | 0,31 | 2,24 | 3 | 1,8 | 4,6 | 2,5 | 211 | 647 | 197 | 428 |
| LiBeAs | 149 | 50 | 38 | 127 | 52 | 74 | 0,21 | 1,41 | 10 | 1,3 | 6,5 | 3,8 | 443 | 823 | 410 | 480 |
| LiMgAs | 121 | 45 | 33 | 107 | 44 | 62 | 0,21 | 1,39 | 9 | 1,3 | 6,3 | 3,9 | 485 | 694 | 360 | 511 |
| LiCaAs | 75 | 11 | 16 | 42 | 16 | 35 | 0,3 | 2,16 | 2 | 1,8 | 5,3 | 2,0 | 394 | 534 | 305 | 410 |
| LiZnAs | 121 | 52 | 38 | 114 | 48 | 64 | 0,2 | 1,35 | 10 | 1,3 | 5,0 | 3,3 | 372 | 709 | 273 | 473 |
| NaMgAs | 111 | 28 | 32 | 82 | 32 | 57 | 0,26 | 1,76 | 5 | 1,5 | 6,0 | 3,1 | 361 | 562 | 320 | 364 |
| NaCaAs | 79 | 24 | 20 | 64 | 26 | 39 | 0,23 | 1,49 | 5 | 1,4 | 5,4 | 3,0 | 293 | 439 | 259 | 311 |
| NaZnAs | 94 | 13 | 26 | 50 | 19 | 48 | 0,32 | 2,51 | 2 | 1,9 | 4,6 | 1,7 | 301 | 517 | 207 | 355 |
| AgCaAs | 86 | 21 | 39 | 58 | 22 | 53 | 0,32 | 2,43 | 3 | 1,9 | 4,1 | 2,1 | 193 | 625 | 179 | 340 |

Для большинства исследуемых соединений отношение объемного модуля к модулю сдвига (K/G) меньше 1.75, что характеризует их, как хрупкие материалы. Пластичностью обладают кристаллы LiCaP, LiCaAs, NaZnP, NaZnAs, AgMgP, AgCaP и AgCaAs, у которых отношение $K/G > 1.90$ (таблица 1).

Расчет микротвердости проводился по формуле:

$$H = E \cdot \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)} \quad (2)$$

Вычисленные таким образом значения микротвердости полухейслеровских кристаллов $A^1B^2X^5$ оказались сопоставимыми с микротвердостями их ближайших бинарных аналогов A^3X^5 со структурой сфалерита ZnS (2 ГПа), AlN (12 ГПа) и AlAs (5 ГПа). Расчет показал, что наиболее твердыми среди исследуемых соединений $A^1B^2X^5$ являются кристаллы, содержащие атомы Li, а наиболее мягкими оказались Ag-содержащие кристаллы.

Среднее значение параметра Грюнайзена γ_D , для большинства металлов и простых соединений находится в интервале от 1.0 до 3.0. Для исследуемых полухейслеровских кристаллов $A^1B^2X^5$ значение γ_D изменяется в пределах от 1.2 (LiZnP) до 2.1 (AgMgP).

В таблице 2 представлены вычисленные скорости распространения продольных (v_L) и поперечных (v_S) упругих волн (в км/с), а также моды продольных ω_{LO} и поперечных ω_{TO} оптических колебаний (в $см^{-1}$), распространяющиеся в кристалле. Частоты оптических колебаний вычислены в точке Γ зоны Бриллюэна и являются трехкратно вырожденными. Уменьшение скорости распространения продольных (v_L) и поперечных (v_S) упругих волн коррелирует с увеличением атомного номера элементов A и B в кристаллах $A^1B^2X^5$.

Заклучение

Выполненное теоретическое исследование в рамках теории функционала плотности позволило определить равновесные параметры решетки, упругие постоянные (C_{11} , C_{12} , C_{44}), модули упругости, микротвердость, параметры Грюнайсена, скорости распространения звука (v_L , v_S), а также моды продольных ω_{LO} и поперечных ω_{TO} оптических колебаний для алмазоподобных полухейслеровских кристаллов $A^1B^2X^5$ со структурой сфалерита.

Упругие постоянные полухейслеровских соединений $A^1B^2X^5$ удовлетворяют условиям механической устойчивости для тетрагональных кристаллов, следовательно, изученные кристаллы при нормальных условиях будут механически устойчивыми. Установлено, что большинство материалов является хрупкими. Наиболее твердыми являются кристаллы, содержащие атомы Li и N.

Получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. Оценка ширины запрещенной зоны E_g показала, что в группе $A^1B^2X^5$ имеются перспективные кристаллы, пригодные к применению в солнечных элементах и для изготовления светодиодов, с E_g превышающей 2 эВ.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (проект № 3.1235.2014К).

Список литературы

1. Басалаев Ю. М., Стародубцева М. В. Особенности распределения заряда валентных электронов в кристаллах $LiB^II X^V$ // Журнал структурной химии. – 2015. – Т.56, №6. – С. 1088-1094.
2. Басалаев Ю. М., Стародубцева М. В. Первопринципные расчеты электронной структуры кристаллов $LiB^II As$ ($B=Mg, Ca, Zn$) с решеткой сфалерита // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – Барнаул, 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 349-352.
3. Басалаев Ю. М., Стародубцева М. В. Первопринципные расчеты электронной структуры кристаллов $LiB^II C^V$ ($B=Mg, Ca, Zn$ и $C=N, P, As$) // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 1. – С. 124.
4. Gruhn T. Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82, N12. – P. 125210.
5. Kacimi S., Mehnane H., Zaoui J. I-II-V and I-III-IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study // Alloys and Compounds. – 2014. – V. 587, N 21. – P.451-458.

6. Kuriyama K., Kato T., Kawada K. Optical band gap of the filled tetrahedral semiconductor LiZnAs // Phys. Rev. B. – 1994. – 49, N 16. – P. 11452.
7. Kuriyama K., Katoh T. Optical band gap of the filled tetrahedral semiconductor LiZnP // Phys. Rev. B. – 1988. - 37, N 12. – P.7140.
8. Kuriyama K., Kushida K. Optical band gap of the filled tetrahedral semiconductor LiMgAs // Journal of Applied Physics. – 2000. – 87, N 6. – P. 3168
9. Kuriyama K., Kushida K., Taguchi R. Optical band gap of the ordered filled-tetrahedral semiconductor LiMgP // Solid State Comm. – 1998. – 108, N 7. – P. 429
10. Villars P., Calvert. L.D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, second ed., ASM International, Materials Park, OH 1996.

Рецензенты:

Ананьев В.А., д.х.н., доцент, профессор кафедры аналитической химии ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово;

Журавлев Ю.Н., д.ф.-м.н., профессор, первый проректор, заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово.