УДК 544.225.22

М.М. Блецкан, О.О. Грабар
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА Sn_2S_3

В рамках теорії функціонала густини розраховані зонна структура, спектри повної та локальних парціальних густин станів кристала Sn_2S_3; за результатами розрахунків зроблено детальний аналіз структури валентних станів. Встановлено, що Sn_2S_3 є непрямозонним напівпровідником з теоретично оціненою шириною забороненої зони E_{gi} = 0.53 еВ. Теоретично розраховані енергетичні розподіли повної та S3*p*-парціальної густин станів зіставлені з відомими експериментальними рентгенівськими фотоелектронним (РФЕС) та емісійним (РЕС) спектрами. Одержано карти електронної густини в різних площинах, які характеризують кристал як іонно-ковалентний з переважною концентрацією заряду на зв'язках S–Sn в координаційних ψ-тетраедрах і октаедрах. Встановлена роль неподіленої електронної пари у формуванні атомної і електронної структур Sn_2S_3.

Ключові слова: сесквісульфід олова, електронна структура, густина станів, неподілена пара.

Вступ

В системі Sn–S встановлено існування трьох стабільних сполук SnS, SnS_2, Sn_2S_3, характерною ознакою яких є наявність поліморфізму і політипізму [1, 2]. Для сполуки Sn_2S_3 при нормальних умовах стабільною є тільки α-фаза, а три високотемпературні β-, γ- і δ-фази є метастабільними [2].

На відміну від кристалів моно- і дисульфіду олова, які вже добре вивчені, сесквісульфід олова (Sn_2S_3) вивчений ще дуже слабо. В літературі наявна інформація про дослідження електропровідності й краю власного поглинання [3], спектрів комбінаційного розсіювання світла та ІЧ спектрів відбивання [4, 5], термодинамічних властивостей [6], а також рентгенівські фотоелектронні (РФЕС) та емісійні (РЕС) спектри Sn_2S_3 [7]. Однак розрахунки зонної структури Sn_2S_3 не проводились, окрім повної та парціальних густин станів [8], хоча добре відомо, що електронна структура $E(\boldsymbol{k})$ є однією з фундаментальних характеристик, яка у значній мірі визначає основні властивості кристалів.

У даній роботі з використанням неемпіричного *ab initio* методу функціонала густини розраховані електронна зонна структура, повна й локальні парціальні густини електронних станів, просторовий розподіл густини заряду валентних електронів кристала Sn_2S_3.

1. Кристалічна структура Sn_2S_3

Сесквісульфід олова одержують прямим сплавленням суміші еквімолярних кількостей SnS_2 і SnS при температурі ~1079 ° K. Sn_2S_3 кристалізується в ромбічній структурі (рис. 1, *а*) з параметрами ґратки: a = 8.878, b = 3.751 і c = 14.020 Å [9, 10] (після релаксації a = 8.578, b = 3.811 і c = 13.803 Å); Z = 4. Симетрія кристалічної ґратки описується просторовою групою D_{2h}^{16} (*Pnma*), а кристалічний клас – точковою групою D_{2h}.

На відміну від бінарних сполук SnS і SnS_2, в яких атоми олова проявляють валентність II і IV відповідно, Sn_2S_3 відноситься до сполук олова зі змішаною валентністю типу-I (згідно з класифікацією [11]). В елементарній комірці даного кристала містяться двадцять атомів, з яких чотири – Sn^{II}, чотири – Sn^{IV} і дванадцять – S (рис. 2). В кристалічній ґратці є нееквівалентні положення атомів Sn^{II} і Sn^{IV}. Двовалентний Sn^{II} і чотиривалентний Sn^{IV}, а також три атоми сірки S(1), S(2) і S(3) займають п'ять різних позицій 4*c* просторової групи *Pnma* з точковою симетрією *m* (рис. 1, *б*).

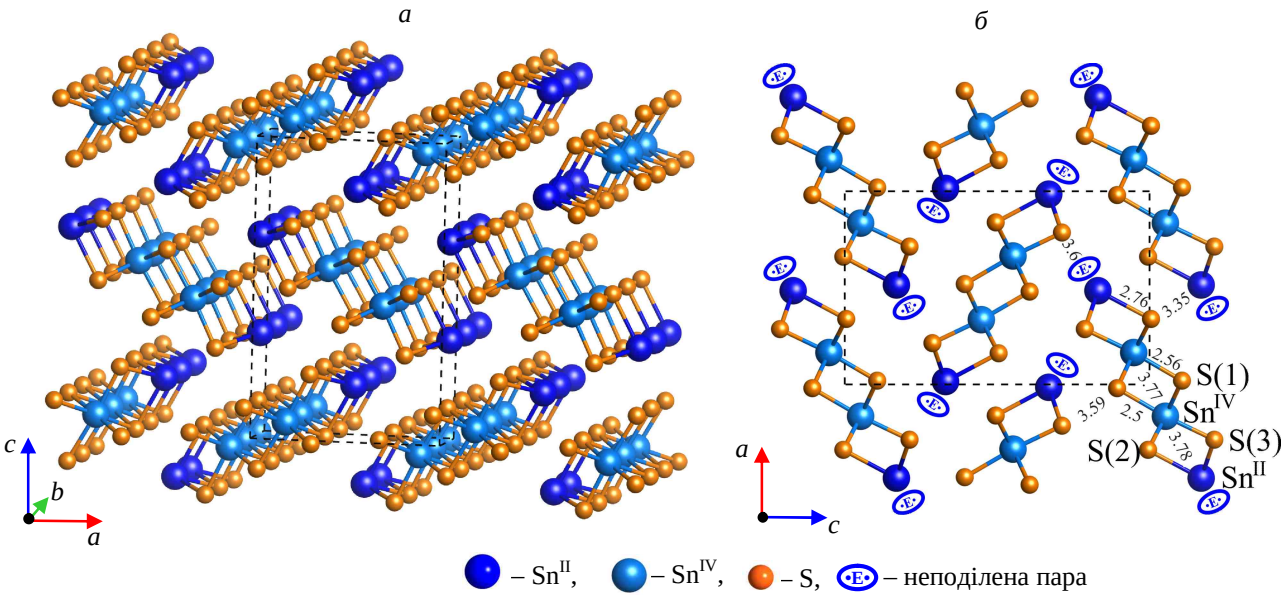

Рис. 1. Кристалічна структура (*а*) та проекція кристалічної структури на площину XZ (*б*) ромбічного Sn_2S_3

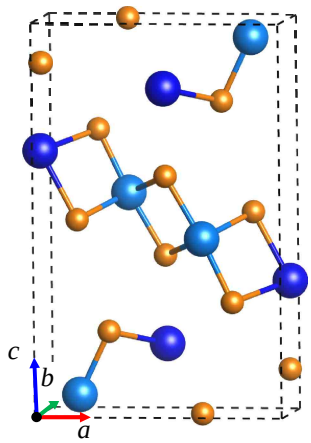

Рис. 2. Елементарна комірка ромбічного Sn_2S_3.

У стані Sn^{II} два 5*p*-електрони приймають участь в утворенні хімічного зв'язку, в той час як два 5*s*-електрони утворюють неподілену пару. Ця пара безпосередньо не приймає участі в хімічному зв'язку, але вона суттєво впливає на несиметричне розташування атомів сірки навколо атома олова, що в кінцевому рахунку приводить до утворення деформованих ψ-тетраедрів [SnS_3•E•], де •E• – неподілена електронна пара. Кристалічна структура Sn_2S_3 побудована з деформованих октаедрів [$Sn^{IV}S_6$], зв'язаних між собою спільними ребрами в нескінченні здвоєні ланцюжки, що тягнуться уздовж осі *b*. По обидва боки до здвоєних ланцюжків примикають ψ-тетраедри [SnS_3•E•]. В результаті формуються нескінченні стрічки зі здвоєних ланцюжків, сформованих октаедрами та тетраедрами.

2. Метод розрахунку

Розрахунки енергетичної зонної структури виконані в рамках теорії функціонала електронної густини з використанням базисного набору плоских хвиль (ABINIT), локалізованих атомних орбіталей і нормо-зберігаючих псевдопотенціалів (SIESTA), реалізованих у програмних пакетах [12–15], в яких реалізовано псевдопотенціальний формалізм функціонала електронної густини [16, 17]. В розрахунках використовувались першопринципні атомні нормо-зберігаючі псевдопотенціали [18] для електронних конфігурацій: для атомів Sn – [Kr] $5s^25p^2$, для атомів S – [Ne] $3s^23p^4$. Вказані стани відносяться до валентних оболонок, [Kr], [Ne] – до остова. Обмінно-кореляційна взаємодія враховувалась в локальному наближенні електронної густини [19].

3. Результати та їх обговорення

3.1. Зонна структура і густина електронних станів. Розрахунки електронної зонної структури проводились в точках і напрямках високої симетрії в зоні Брилюена ромбічної ґратки (рис. 3). Електронна зонна структура Sn_2S_3 наведена на рис. 4, де за нуль енергії прийнято останній заповнений стан.

Енергетичний спектр $E(k)$ валентних зон сесквісульфіду олова складається з 52

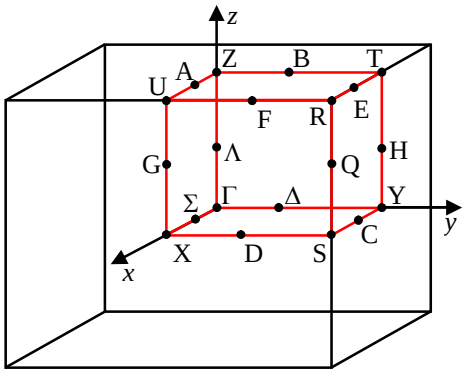

Рис. 3. Зона Брилюена ромбічного Sn_2S_3.

дисперсійних віток, які згруповані в три підзони. Із аналізу енергетичного розподілу густини локальних парціальних станів олова та сірки (рис. 5) випливає, що в кожну із трьох підзон *s*-, *p*- і *d*-стани дають різні вклади, які відрізняються величиною. Максимальні значення густин станів *d*-електронів сірки і олова суттєво менші за максимальні значення густин *s*- і *p*-станів, тому вони практично не чинять значного впливу на форму повної густини станів Sn_2S_3 (рис. 5). Найбільшу статистичну вагу в електронній структурі Sn_2S_3 мають S3*s*-стани, які лежать у низькоенергетичній області валентної смуги. Співпадіння піків у спектрах локальних парціальних густин станів електронів атомів Sn і S (рис. 5) указує на існування резонансних *s*-, *p*-, *d*-взаємодій олова з *s*- і *p*-орбіталями сірки валентного типу. Особливо яскраво ця взаємодія проявляється між 5*s*- і 5*p*-орбіталями олова та 3*p*-орбіталями сірки.

Сама нижня зв'язка зайнятих зон, розташована в енергетичному інтервалі від –14.58 до –12.07 еВ, сформована переважно 3*s*-станами сірки з незначною домішкою 5*s*-станів Sn по всій підзоні та 5*p*- і 5*d*-станів олова тільки в її верхній частині. Середня зв'язка з восьми валентних зон (–8.43 ÷ –5.24 еВ) відокремлена від 3*s*-зон сірки забороненою щілиною 3.64 еВ і сформована 5*s*-станами олова та 3*p*-станами сірки з майже однаковими вкладами. Сама верхня зв'язка заповнених зон (від –5.87 до 0 еВ) перекривається з середньою смугою і вона сформована переважно 3*p*-станами сірки з домішкою 5*p*-станів олова. Особливістю незаповнених зон є наявність відокремленої групи із чотирьох зон, що примикають до забороненої зони, і які сформовані гібридизованими 3*p*-станами сірки та 5*s*-, 5*p*-станами олова.

Вершина валентної зони в Sn_2S_3 локалізована в напрямку Σ зони Брилюена, а дно зони провідності знаходиться в точці U. Таким чином, ромбічний сесквісульфід олова є непрямозонним напівпровідником з розрахованою величиною ширини забороненої зони E_{gi} = 0.53 еВ (перехід Σ→U). Перший прямий перехід має місце в точці Z (E_{gd} = 0.54 еВ).

3.2. Порівняння теорії й експерименту. Достовірну інформацію про зонну структуру кристалів можна одержати шляхом порівняння теоретично розрахованих повної й парціальних густин станів з експериментальними рентгенівськими фотоелектронними і емісійними спектрами, які передають особливості енергетичного розподілу електронних станів у валентній зоні [20]. Експериментальні дослідження густини станів валентної зони кристалів Sn_2S_3, виконані авторами [7], які провели вимірювання рентгенівського фотоелектронного спектра при збудженні квантами з енергією *hv* = 1253.6 еВ та рентгенівського емісійного спектра S3*p*-станів.

На рис. 6 наведені теоретично розраховані повна та S3*p* локальна парціальна густини станів і експериментальні рентгенівські фотоелектронний та емісійний *K*-спектр сірки кристала Sn_2S_3, взяті з роботи [7]. Зіставлення теоретичних й експериментальних енергетичних спектрів проводилось по основному максимуму. Видно, що енергетичні положення й структура головних особливостей розрахованої повної густини станів добре узгоджуються з експериментом. Аналіз локальних парціальних густин станів, наведених на рис. 5, дозволяє розкрити природу максимумів у фотоелектронних спектрах. Так, максимум D біля дна валентної зони Sn_2S_3 зумовлений в основному 3*s*-станами сірки, а гібридизовані 5*s*-стани олова і 3*p*-стани сірки формують дублет C і C′. Максимуми B і B′ сформовані гібридизованими 5*p*-станами олова і 3*p*-станами сірки, а найбільш інтенсивний пік A сформований переважно 3*p*-станами сірки з невеликою домішкою 5*s*- і 5*p*-станів олова.

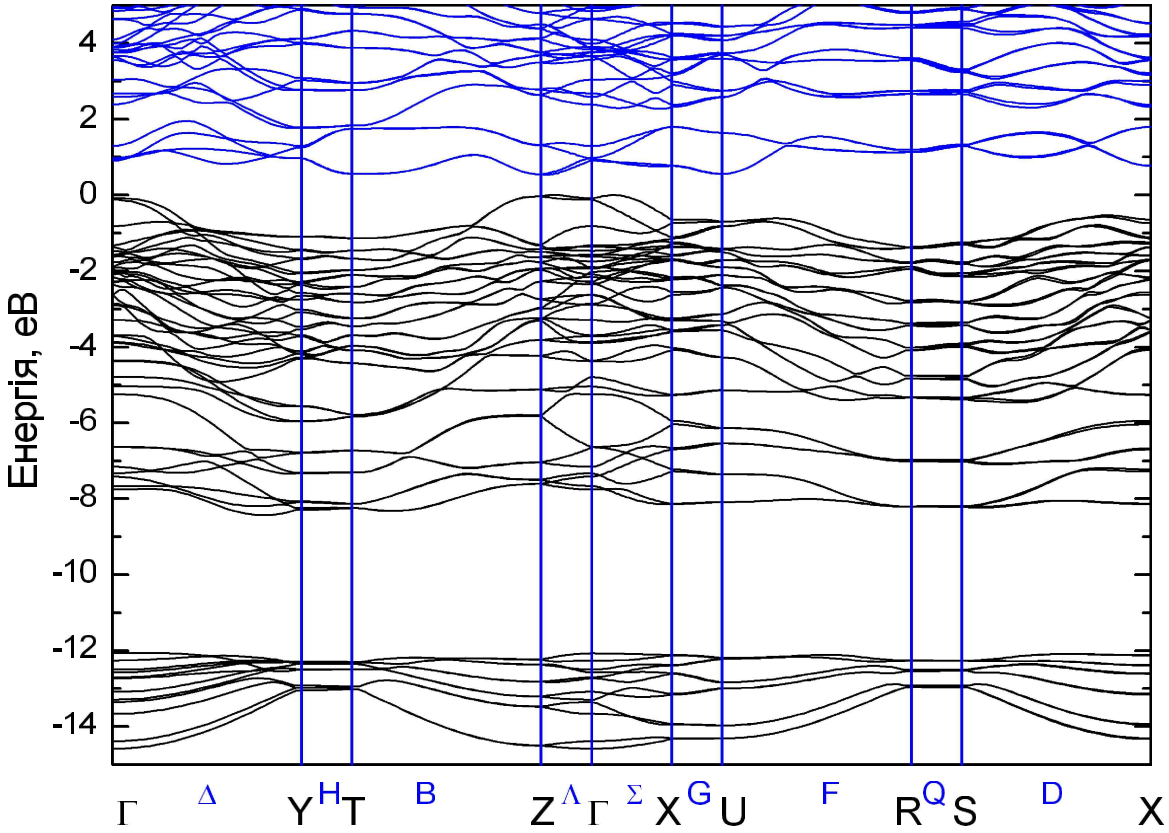

Рис. 4. Електронна зонна структура кристала Sn_2S_3.

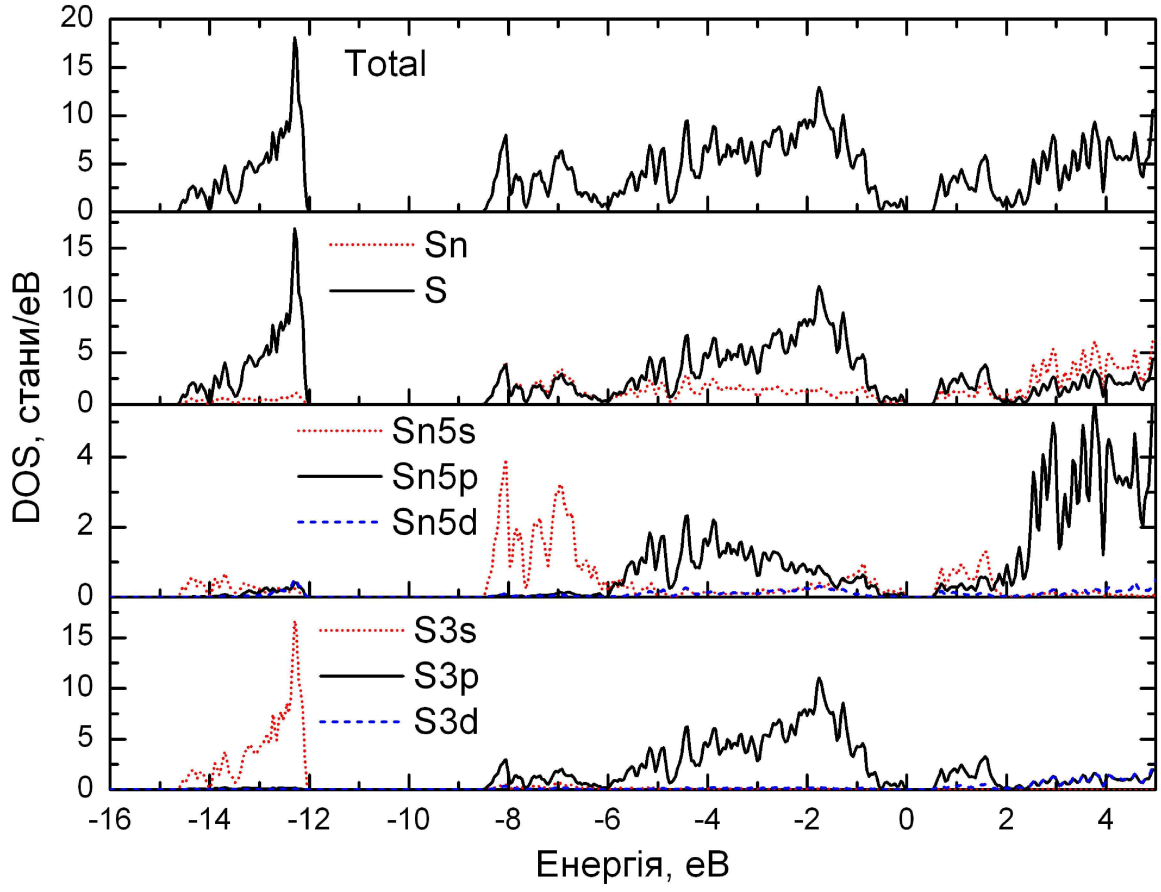

Рис. 5. Повна і локальні парціальні густини станів кристала Sn_2S_3.

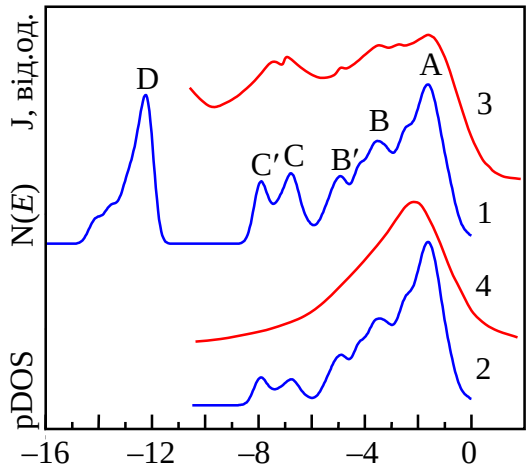

Рис. 6. Розраховані повна N(*E*) (1) і S3*p* локальна парціальна (2) густини станів та експериментальні РФЕС (3) і S3*p* РЕС (4) спектри [7] Sn_2S_3.

3.3. Просторовий розподіл валентного заряду. Оскільки у формуванні кристалічної структури Sn_2S_3 приймає участь неподілена електронна пара двовалентного олова Sn^{II}, то важливим є її візуалізація, яку можна здійснити за допомогою об'ємного розподілу зарядової густини (рис. 7). Форма розподілу ізоповерхні ρ(*r*)

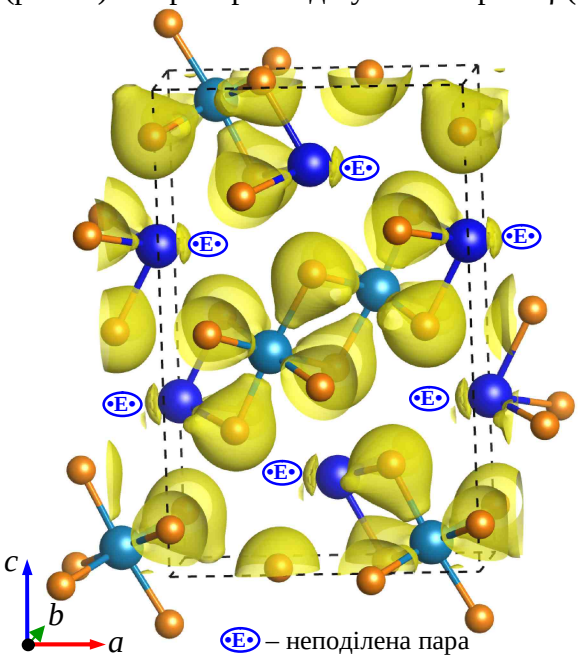

Рис. 7. Просторовий розподіл об'ємної густини валентного заряду в кристалі Sn_2S_3.

у нескінченних стрічках демонструє утворення сильних міжатомних взаємодій між атомами Sn і S всередині стрічки і наявність слабкої взаємодії між атомами сусідніх стрічок, яка відбувається за участі неподіленої пари атома Sn^{II}. На рис. 7 видно, що електронна густина концентрується в основному всередині октаедрів [SnS_6] і ψ-тетраедрів [SnS_3•E•], які утворюють нескінченні стрічки. В октаедрах і тетраедрах ізоповерхні ρ(*r*) сильно деформовані вздовж напрямків зв'язків Sn–S.

Розподіл електронів у кристалі Sn_2S_3 може бути описаний також за допомогою карт електронної густини заряду, які на рис. 8 наведені для чотирьох площин. Карти електронної густини показують, що розподіл електронної густини в кристалі Sn_2S_3 анізотропний: в нескінчених стрічках існує сильний іонно-ковалентний зв'язок між іонами олова і сірки, що належать октаедрам [SnS_6] і ψ-тетраедрам [SnS_3•E•], які формують стрічку; натомість іони, що належать двом різним стрічкам взаємодіють виключно слабо. Контури, які представляють заряд на зв'язках Sn–S в ψ-тетраедрах [SnS_3•E•] і октаедрах [SnS_6] в межах однієї стрічки добре локалізовані та мають яйцевидну форму (рис. 7, 8). Висока концентрація електронів поблизу місць локалізації атомів S і Sn – це контури вкладу від електронів кора. Оскільки в Sn_2S_3 іони Sn мають заряд +2 і +4, а S – +6, то це приводить до появи іонної складової хімічного зв'язку. Іонний зв'язок характеризується збільшенням заряду навколо аніона і зменшенням заряду на ковалентному зв'язку між іонами, що яскраво ілюструють карти електронної густини, наведені на рис. 8. Наявність ковалентного зв'язку є відповідальною за стабільність октаедрично-тетраедричної структури даної сполуки.

Висновки

Вперше виконані *ab initio* розрахунки електронної структури кристала сесквісульфіду олова. Встановлено, що Sn_2S_3 є непрямозонним напівпровідником з розрахованою шириною забороненої зони E_{gi} = 0.53 еВ (перехід Σ→U). Одержані теоретичні спектри повної N(*E*) та S3*p*-парціальної густин станів добре узгоджуються з відповідними експериментальними РФЕС і РЕС спектрами. Здійснена візуалізація неподіленої електронної пари атомів Sn^{II} в кристалічній структурі Sn_2S_3 шляхом побудови 2D і 3D розподілів електронної густини валентного заряду.

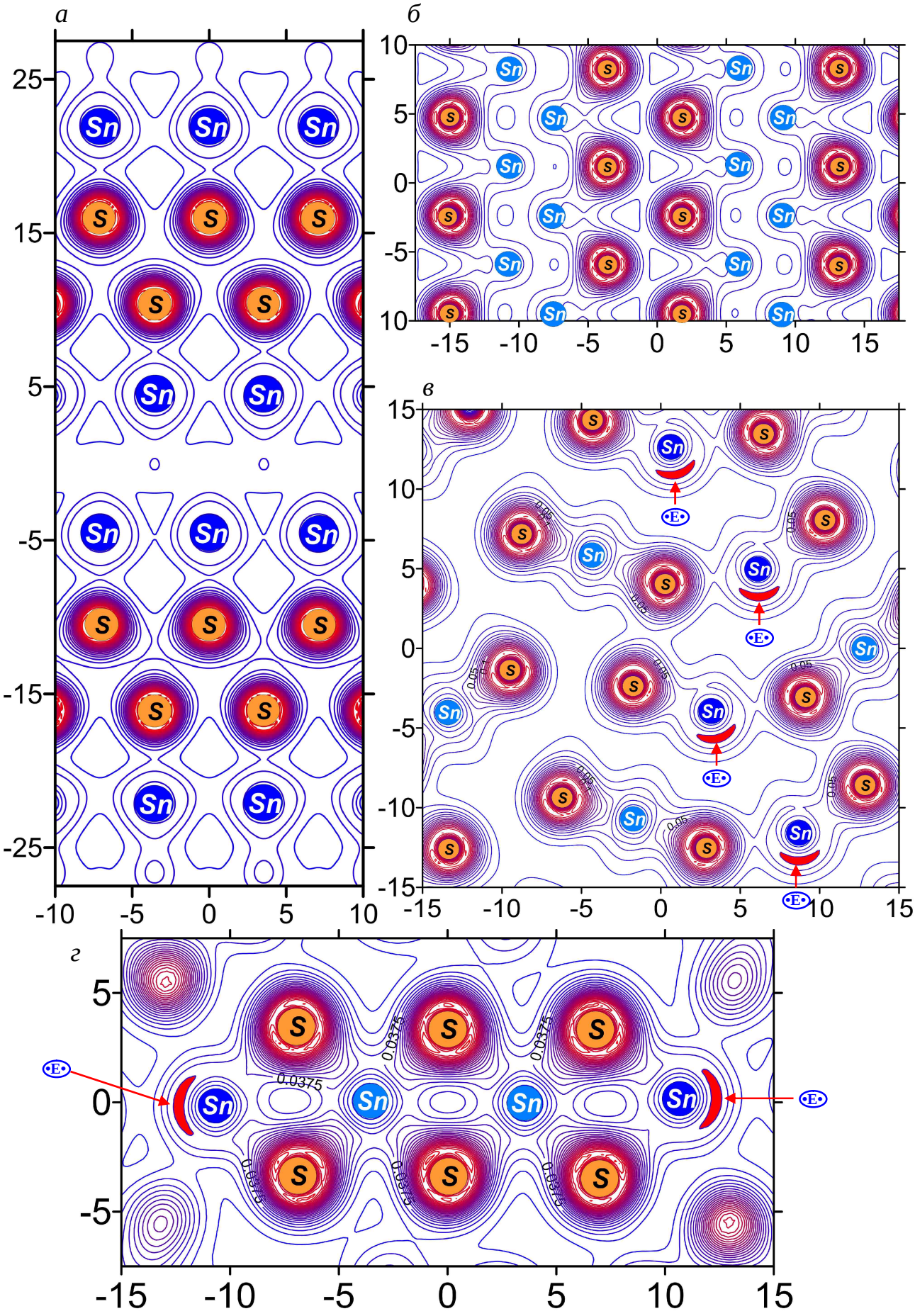

Рис. 8. Карти просторового розподілу густини валентного заряду кристала Sn_2S_3, проведені в площинах: *а* – (100), *б* – (001), *в* – (010), *г* – через атоми олова в стрічці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. Определение давления диссоциации твердых сульфидов олова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т.3, №11. С. 1979–1983.
2. Moh G.H. The Tin-Sulfur system and related minerals // N. Jb. Miner. Abh. – 1969. – V.111, №3. – P. 227–263.
3. Alpen U.V., Fenner J., Gmelin E. Semiconductors of the type $Me^{II}Me^{IV}S_3$ // Mater. Res. Bull. – 1975. – V.10, № 3. – P.175–180.
4. Chandrasekhar H.R., Mead D.G. Long-wavelength phonons in mixed-valence semiconductor $Sn^{II}Sn^{IV}S_3$ // Phys. Rev. B. – 1979. – V.19, №2. – P. 932–937.
5. Mead D.G., Chandrasekhar H.R. Far infrared optical properties of $Sn^{II}Sn^{IV}S_3$ // Infrared Physics. – 1980. – V. 20, №4. – P. 245–247.
6. Wiedemeier H., Csillag F.J. Decomposition and thermodynamic properties of Sn_2S_3 // Z. anorg. allg. Chem. – 1980. – Bd. 469, №10. – P.197–206.
7. De La Rocque A.G., Belin-Ferré E., Fontaine M.F., Senemaud C., Olivier-Fourcade J., Jumas J. C. X-ray spectroscopy investigation of the electronic SnS_x and $Li_{0.57}SnS_2$ compounds // Phil. Mag. B. – V.80, №11. – P.1933–1942.
8. Lefebvre I., Lannoo M., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C. Tin oxidation number and the electronic structure of $SnS–In_2S_3–SnS_2$ systems // Phys.Rev. B. – V.44, № 3. – P.1004–1011.
9. Mootz D., Puhl H. Die Kristallstruktur von Sn_2S_3 // Acta. Cryst. – 1967. – V.23, № 3. – P.471–476.
10. Kniep R., Mootz D., Severin U., Wunderlich H. Structure of tin(II) tin(IV) trisulfide, a redermination // Acta Cryst. B. – 1982. – V.38, №7. –P. 2022—2023.
11. Robin M.B., Day P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1968. – V.10. – P.247–422.
12. http://www.abinit.org/
13. Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese G.-M., Sindic L., Verstraete G., Zerah G., Jollet F., Torrent M., Roy A., Mikami M., Ghosez Ph., Raty J.-Y., Allan D.C. First-principle computation of material properties: the ABINIT software project // Comp. Mat. Sci. B. – 2002. – V. 25, № 3. – P. 478– 492.
14. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14, №11. – P. 2745–2779.
15. http://icmab.cat/leem/siesta/
16. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136, №3. – P. B864–B871.
17. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – V.140, №4. – P. A1133–A1138.
18. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58, № 7. – P. 3641–3662.
19. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // Phys. Rev. Lett. – 1980. – V.45, №7. – P. 566–569.
20. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. – Киев: Наукова думка, 1981. – 420 с.

Стаття надійшла до редакції 31.01.2013

M.M. Bletskan, A.A. Grabar
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

ELECTRONIC STRUCTURE OF Sn_2S_3

The energy band structure, the spectra of total and local partial densities of states for Sn_2S_3 crystal are calculated within the density functional theory. On the base of these results a detailed analysis of the valence states is performed. It is established that Sn_2S_3 is an indirect-band semiconductor with the theoretically evaluated band gap of E_{gi} = 0.53 eV. The calculated energy distributions of total and S3*p* partial densities of states are compared with known experimental X-ray photoelectron (XPS) and emission (XES) spectra. The electronic density maps in different planes are obtained, and the crystal can be characterized as an ion-covalent compound with the prevailing concentration of a charge on the S–Sn bonds in coordination ψ-tetrahedra and octahedra. It is revealed an important role of lone electronic pair in the formation of the Sn_2S_3 atomic and electronic structures.

Keywords: tin sesquisulfide, electronic structure, density of states, lone pair.

М.М. Блецкан, А.А. Грабар
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Sn_2S_3

В рамках теории функционала плотности рассчитаны зонная структура, спектры полной и локальных парциальных плотностей состояний кристалла Sn_2S_3; по результатам расчетов сделан детальный анализ структуры валентных состояний. Установлено, что Sn_2S_3 является непрямозонным полупроводником с теоретически оцененной шириной запрещенной зоны E_{gi} = 0.53 эВ. Теоретически рассчитанные энергетические распределения полной и S3*p*-парциальной плотности состояний сопоставлены с известными экспериментальными рентгеновскими фотоэлектронным (РФЭС) и эмиссионным (РЭС) спектрами. Получено карты электронной плотности в разных плоскостях, которые характеризуют кристалл как ионно-ковалентный с преобладающей концентрацией заряда на связях S–Sn в координационных ψ-тетраэдрах и октаэдрах. Определена роль неподелённой электронной пары в формировании атомной и электронной структур Sn_2S_3.

Ключевые слова: сесквисульфид олова, электронная структура, плотность состояний, неподелённая пара.