

УДК 539.184.2

PACS number(s): 74.25.Jb

ПРОСТОРОВА ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА НАНОРОЗМІРНИХ КЛАСТЕРІВ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ

С. Кікемезей, О. Рішко, О. Чобаль

*Ужгородський національний університет
кафедра твердотільної електроніки
вул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Україна
e-mail: chobal@univ.uzhgorod.ua*

Проведено *ab initio* розрахунки просторової та електронної структури нанокластерів сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Отримані результати свідчать про те, що в умовах оптимізації геометрії розглянені кластери залишаються стабільними і зберігають топологію досліджуваних кристалів. Зроблено висновок про наявність у кластерних моделях кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ іонно-ковалентного типу хімічного зв'язку з різним ступенем іонності. Вивчено вплив розмірності кластера на його енергетичну структуру.

Ключові слова: *ab initio*, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, кластер, електронна будова.

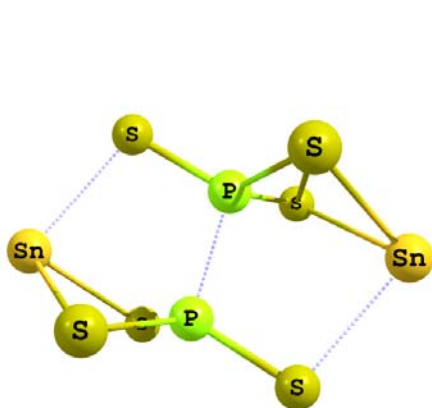
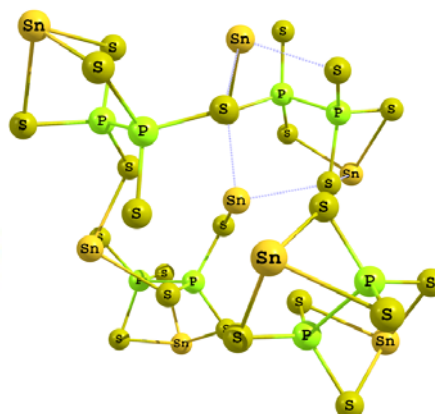
Монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є власними одновісними сегнетоелектриками. Дослідження оптичних, теплових і пружних властивостей, а також вивчення структури дали змогу визначити, що кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ за температури $T_0 = 337$ К зазнає фазового переходу другого роду з вихідної параелектричної фази в сегнетоелектричну зі зміною симетрії $P2_1/c \rightarrow Pc$ [1–4].

Завдяки високому значенню критеріїв піроелектричної якості, п'єзоелектричним та електромеханічним параметрам і можливості їх стабілізації кристали типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зачисляють до найбільш перспективних матеріалів для створення чутливих елементів первинних піро- і п'єзоперетворювачів у широкому діапазоні температур. Через це дослідження структури та фізико-хімічних властивостей модельно цікавих і технічно важливих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є особливо актуальними.

Застосування квантово-хімічного кластерного підходу до моделювання електронної будови та хімічного зв'язку у твердих тілах дає змогу вивчати ближній порядок розташування атомів і молекул в реальних кристалах, аналізувати властивості породжені ним і, відповідно, отримувати результати, інтерпретація яких може бути суттєвим доповненням до картини фазового переходу в досліджуваних кристалах. З іншого боку, атомні кластери є складовими частинами нових наноструктурних матеріалів, що робить їх об'єктом інтенсивних досліджень з перспективою застосування в майбутніх нанотехнологіях.

Вже показано [5], що найменшим атомним кластером, на якому можна вивчати фізико-хімічні властивості кристалів тіогіподифосфату олова є молекула $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Отож, керуючись відомими принципами побудови кластерних моделей [6], у цій роботі ми обмежилися вибором таких кластерів: молекули $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 1), кластера $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$, який є мінімальним відносно відтворення локального хімічного зв'язку для сегнетоактивного катіона Sn^{2+} (рис. 2) та кластера $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$, який повністю враховує кристалографічне оточення молекули $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 3).

Моделювання просторової структури досліджуваних кластерів зроблено методом градієнтного спуску за критерієм зменшення повної енергії системи. Розраховано повну енергію кластерів та їх електронну будову в рамках обмеженого методу Хартрі–Фока (RHF) [7] із використанням сучасного комплексу квантово-хімічних програм GAMESS (US) [8]. Вплив кореляційних ефектів не враховано. Всі розрахунки проводили з використанням двоекспоненціального базисного набору 3-21++G** зі стандартного базисного набору Попла та накладанням дифузної і поляризаційної функцій.

Рис. 1. Молекула $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Рис. 2. Кластер $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$

Повні густини електронних станів отримано так. Будується енергетичний спектр комплексу, де кожна молекулярна орбіталь подана у вигляді лінії. Інтенсивність всіх ліній дорівнює 1. Потім кожна лінія замінюється гаусовим розподілом з напівшириною на напіввисоті 0,4 еВ [9] й інтенсивності всіх розподілів при кожному значенні енергії додаються. При побудові парціальної густини станів атомних орбіталей інтенсивність кожної лінії, відповідної молекулярної орбіталі, дорівнюють сумі квадратів коефіцієнтів при атомних орбіталах у розкладі МО LCAO (молекулярна орбіталь як лінійна комбінація атомних орбіталей) цієї молекулярної орбіталі.

Далі алгоритм побудови парціальної густини станів аналогічний побудові повної густини станів. Цей алгоритм реалізований у програмному комплексі Spectra Builder 2,4 [10].

У процесі оптимізації геометрії досліджувані кластерні моделі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 1–3) є стабільними та зберігають топологію кристала. Однак просторова структура кластерів дещо відрізняється від геометричної конфігурації кристала за даними експерименту [4]. Результати розрахунків рівноважної геометричної структури (довжин

зв'язків та значень валентних кутів) досліджуваних кластерів та порівняння з експериментальними даними [4] наведено в табл. 1 і 2.

Аналіз отриманих результатів доводить, що вже на рівні молекули простежене непогане узгодження теоретично розрахованих та експериментально отриманих значень міжатомних відстаней та валентних кутів молекули тіогіподифосфату олова. Аналіз результатів засвідчує також, що відхилення оптимізованих значень міжатомних відстаней від експериментальних для різних кластерів не перевищує 10%. Причому найкраще узгодження виявляється тоді, коли атоми, задіяні у створенні хімічного зв'язку, містяться у центрі кластера. Отож, ця похибка пояснюється наявністю обірваних хімічних зв'язків у кластерах.

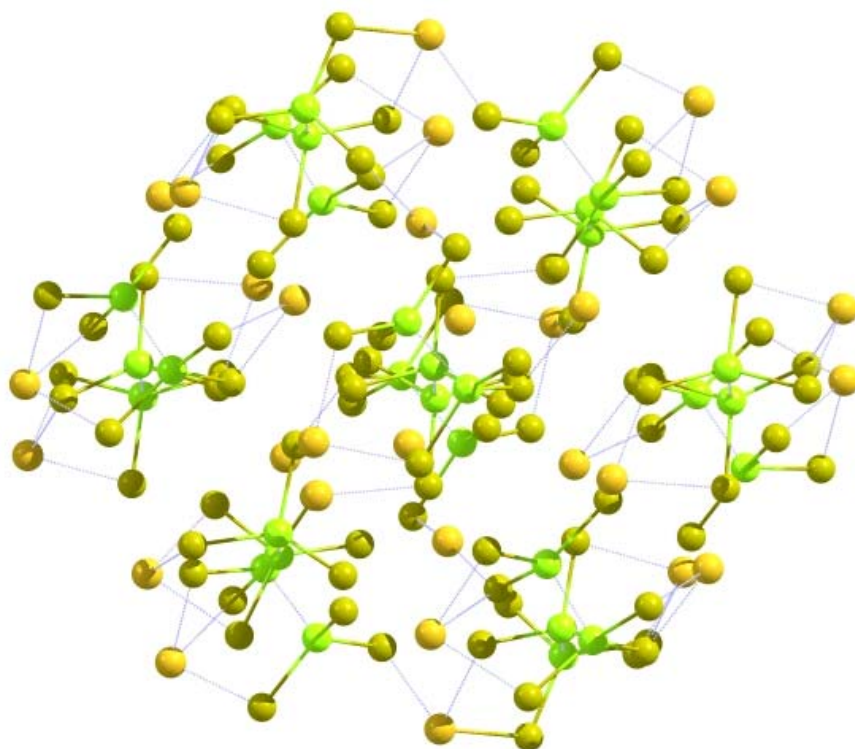


Рис. 3. Кластер $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$

Таблиця 1

Рівноважні міжатомні відстані

Міжатомна відстань, Å	Кластер $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$	Кластер $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$	Молекула $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	Експеримент [4]
Sn — S	2,70–3,36	2,58–2,68	2,63–2,71	2,76–3,26
P — S	2,16–2,20	2,02–2,05	2,01–2,03	2,01–2,03
P — P	2,27–2,29	2,20–2,22	2,21	2,20

Таблиця 2

Рівноважні валентні кути

Валентні кути, град.	Кластер $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$	Кластер $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$	Молекула $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	Експеримент [4]
S — Sn — S	77,5 – 95,5	75,5 – 91,7	75,56 – 87,84	66,1 – 95,9
S — P — S	107,3 – 124,4	102,2 – 118,7	104,79 – 118,47	108,6 – 115,7
S — P — P	103,4 – 110,6	103,4 – 110,6	103,97 – 105,34	103,1 – 107,5

Результати розрахунку електронної структури досліджуваних кластерів наведено в табл. 3 і на рис. 4–6. На рис. 4 показано повну густину електронних станів структурних кластерів кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в діапазоні енергій $-30\dots15$ eV та щілини між найвищою зайнятою (HOMO) і найнижчою незайнятою (LUMO) молекулярними орбіталями цих кластерів; а також їх порівняння з DFT-розрахунками для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в сегнетофазі [11] та експериментальними фотоелектронними спектрами [12]. Видно, що розраховані спектри у валентній зоні майже повністю відтворюють характерні піки на експериментальній залежності для кристала, однак ширина зони є завищеною. Зазначимо, що зі збільшенням розмірів кластера стає помітною тенденція до зменшення ширини забороненої зони ΔE_g . Водночас значення ΔE_g для досліджуваних кластерів помітно завищені у порівнянні з експериментальним значенням ширини забороненої зони для сегнетоелектрика-напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – 2,4 eV [2], що пояснюється [9] застосуванням у розрахунках методу Хартрі–Фока, який не враховує твердотільні ефекти.

На рис. 5–6 наведено повні та парціальні густини електронних станів молекули $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 5) та кластера $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ (рис. 6), а також показано внески конкретних молекулярних орбіталей у формування енергетичного спектра валентних зон досліджуваних кластерів. Видно, що характерні піки формуються однаковими станами атомів в обидвох кластерах. Аналіз парціальної електронної густини доводить, що вершина валентної зони кластерів сформована в головному $3p$ -станами атомів сірки, а також $5p$ - та $3p$ -орбіталями атомів олова та фосфору, відповідно. Водночас дно валентної зони сформовано передусім зв'язуючими $3s$ -орбіталями атомів сірки та фосфору. Наявність розщеплених електронних рівнів сірки та фосфору, а також аналіз просторового розподілу електронного заряду в досліджуваних кластерах (табл. 3) дають підстави зробити висновок про іонно-ковалентний характер хімічного зв'язку в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Заряди Маллікена на іонах Sn^{2+} є меншими за одиницю, більша частина електронного заряду локалізована на міжіонних зв'язках, що свідчить про наявність ковалентної частки (56–64% в різних кластерах) складової хімічного зв'язку між катіоном та аніонним комплексом $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$.

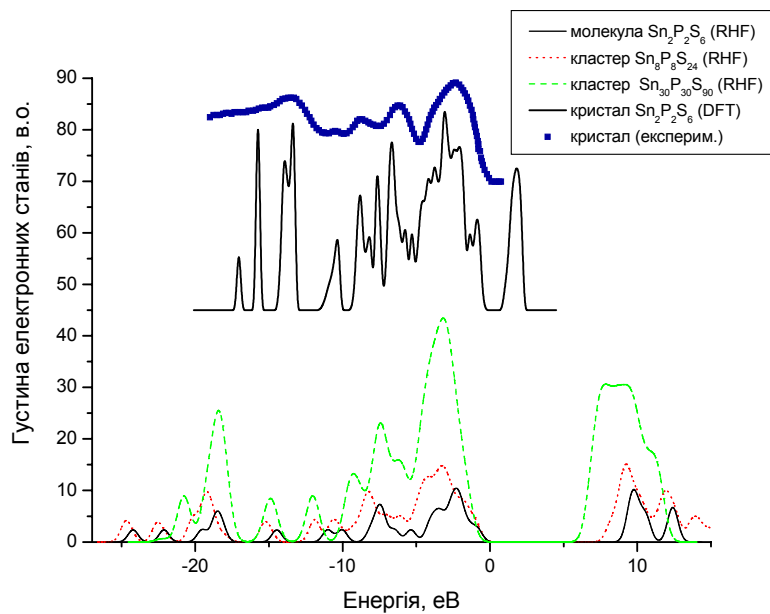


Рис. 4. Порівняння повних густин електронних станів структурних кластерів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ із результатами DFT-розрахунків [11] та експериментальними фотоелектронними спектрами [12] для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у сегнетофазі

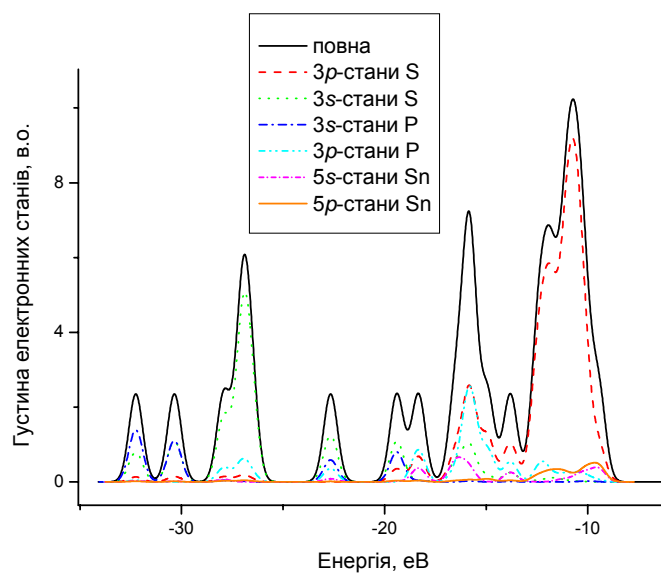


Рис. 5. Повна густина електронних станів кластера $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та парціальні внески атомів сірки, фосфора і олова

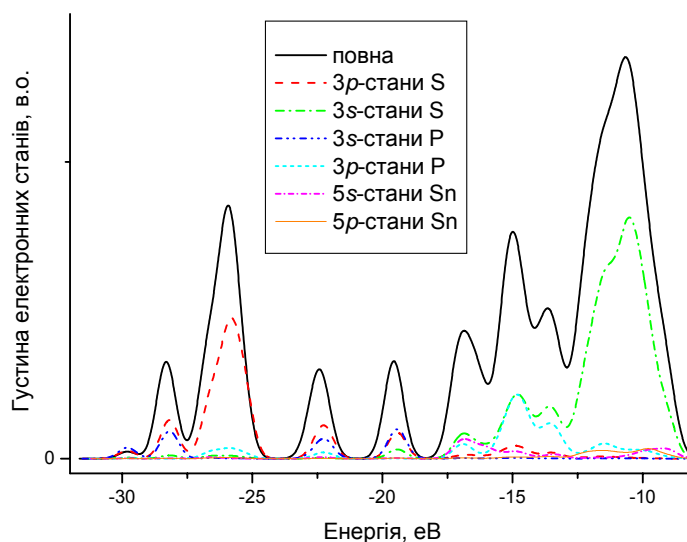


Рис. 6. Повна густина електронних станів кластера $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ та парціальні вклади атомів сірки, фосфора і олова

Отже, у статті визначено особливості просторової та електронної структури нанорозмірних кластерів кристалів тіогіподифосфату олова на основі першопринципних квантовохімічних розрахунків. Зокрема показано, що в умовах оптимізації геометрії атомні кластери кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ залишаються стабільними і зберігають топологію кристала, а розраховані значення геометричних параметрів непогано узгоджуються з відповідними експериментальними результатами. Досліджено просторовий розподіл електронної густини кластерів та наведено вклади конкретних атомних і молекулярних орбіталей у формування енергетичної структури комплексів, зокрема показано, що вершина валентної зони сформована *p*-станами атомів, а її дно – *s*-станами. На основі проведених розрахунків електронної структури досліджуваних кластерів вивчено вплив розмірності кластера на його енергетичну структуру, а також зроблено висновок про наявність в кластерних моделях кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ іонно-ковалентного типу хімічного зв'язку з різним ступенем іонності, що дає підстави зачислити кристали тіогіподифосфату олова до іонно-ковалентних сполук.

Таблиця 3

Атомні заряди Маллікена

атом кластер	P	S	Sn
$\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$	0,23 ... 0,25	-0,29 ... - 0,40	0,72...0,87
$\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$	0,23... 0,29	-0.31... -0,41	0,75 ... 0,85
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	0,27	-0,33 ... -0,34	0,74

Виявлені особливості електронної та просторової структур атомних кластерів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при переході до частинок нанорозмірів дозволяють сподіватися на набуття ними відповідних властивостей, притаманних для нанооб'єктів, а також успішний синтез та застосування їх в майбутніх нанотехнологіях.

Автори висловлюють щиро подяку член-кореспондентові НАН України А.О. Морозову, а також директорові Інституту кібернетики ім. В.М. Глушкова, академіку НАН України І.В. Сергієнку за сприяння та допомогу під час проведення розрахунків на кластері ІК НАН України. Автори щиро вдячні також професорові В.М. Різаку за багаточисельні дискусії та корисні зауваження при обговоренні результатів розрахунків.

1. *Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М.* Фото-, термоструктурні перетворення халькогенідів. Ужгород: Закарпаття, 1999. 392 с.
2. *Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г.* Функціональні халькогенідні напівпровідники. Ужгород: Закарпаття, 2001. 152 с.
3. *Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю.* Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица. Львов, 1994. 264 с.
4. *Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю.* Аноксидные материалы для электронной техники. Львов, 1989.
5. *Різак І.М., Чобаль О.І., Різак В.М.* Ab initio розрахунки електронних і коливальних спектрів сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Серія фіз. 2007. № 19. С. 26–31.
6. *Гребенюк А.Г.* Молекулярні моделі гіпервалентних структур // Наук. записки. Хімічні науки. 2004. Т. 1. С. 10–17.
7. *Roothaan C.J.* New Developments in Molecular Orbital Theory // Rev. Mod. Phys. 1951. Vol. 23. P. 69–89.
8. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T. et al.* General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
9. *Романова Т.А., Краснов П.О.* Теория и практика компьютерного моделирования нанообъектов: справочное пособие. Красноярск: ИПШ КГТУ, 2002. 223 с.
10. *Бесогонов Е. В.* <http://g-tools.narod.ru>.
11. *Чобаль О.І., Різак І.М., Різак В.М.* DFT-розрахунки просторової та електронної структури кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в пара- та сегнетофазах // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. фіз. 2008 (в друку).

12. *Kuepper K., Schneider B., Caciuc V. et al. Electronic structure of Sn₂P₂S₆// Phys. Rev. B, 2003. Vol. 67. 115101 p.*

**SPATIAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF NANOCLUSTERS OF Sn₂P₂S₆
FERROELECTRIC CRYSTALS: FIRST-PRINCIPLES CALCULATION**

S. Kikemezey, O. Rishko, O. Chobal

*Uzhhorod National University, Department of solid state electronics,
Voloshyna Str., 54, 88000 Uzhhorod, Ukraine*

The optimized configurations and electronic structures for the nanoclusters of Sn₂P₂S₆ ferroelectric crystals are calculated using the *ab initio* method. The results obtained testify that in conditions of geometry optimization the investigated models keep the topology of the modeled crystal Sn₂P₂S₆, while calculated geometric parameters are close to relevant experimental ones for the crystal. The analysis of spatial and electronic structure of different clusters allows to study the influence of size of a cluster on energy structure of models and to relate crystals Sn₂P₂S₆ to the ionic - covalent semiconductors.

Key words: *ab initio, Sn₂P₂S₆, a cluster, an electronic structure.*

**ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ
КЛАСТЕРОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ Sn₂P₂S₆:
ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ**

С. Кикемезей, О. Ришко, О. Чобаль

*Ужгородский национальный университет
кафедра твердотельной электроники
ул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Украина*

Проведено *ab initio* расчеты пространственной и электронной структуры нанокластеров сегнетоэлектрических кристаллов Sn₂P₂S₆. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях оптимизации геометрии рассматриваемые кластеры остаются стабильными и хранят топологию исследуемых кристаллов. Сделан вывод о наличии в кластерных моделях кристаллов Sn₂P₂S₆ ионно-ковалентного типа химической связи с разной степенью ионности. Изучено влияние размерности кластера на его энергетическую структуру.

Ключевые слова: *ab initio, Sn₂P₂S₆, кластер, электронное строение.*

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2008

Прийнята до друку 20.07.2009