УДК 544.225.22

Д.І. Блецкан, В.В. Вакульчак, К.Є. Глухов
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ФАЗ НИЗЬКОГО ТА ВИСОКОГО ТИСКІВ ДИСУЛЬФІДУ КРЕМНІЮ

Методом функціонала густини виконані самоузгоджені розрахунки зонних спектрів, густин станів, просторового розподілу густини заряду валентних електронів α-фази низького та β-фази високого тисків SiS_2. Для обох фаз виконаний симетрійний аналіз, який дозволив встановити симетрію хвильових функцій у ряді високосиметричних точок зони Брилюена та структури зонних зображень валентної зони. За результатами розрахунків зонних структур встановлено, що ромбічна α-фаза SiS_2 є непрямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони E_{gi} = 2.44 еВ (перехід $T_1 \rightarrow X_8$), а β-фаза – прямозонним з E_{gd} = 2.95 еВ. Теоретично розрахований енергетичний розподіл повної густини станів у валентній зоні α-фази SiS_2 якісно і кількісно передає основні експериментальні особливості рентгенівського фотоелектронного спектра (РФЕС).

Ключові слова: дисульфід кремнію, поліморфізм, електронна структура, густина станів.

1. Вступ

Дослідження діаграми конденсованого стану системи Si–S показало [1], що в цій системі існують дві сполуки: дисульфід кремнію (SiS_2), який плавиться конгруентно при 1366 K і моносульфід кремнію (SiS), який плавиться інконгруентно при 1475 K. Моносульфід кремнію при кімнатній температурі метастабільний. Для дисульфіду кремнію встановлено наявність двох кристалічних фаз: α-фази низького тиску і β-фази високого тиску [2–4]. Структурні параметри обох кристалічних фаз дисульфіду кремнію надійно визначені та встановлено, що ближній порядок в них визначається тетраедричним оточенням атомів кремнію [SiS_4] [2–4].

Характер хімічного зв’язку, фізичні та фізико-хімічні властивості кристалів значною мірою визначаються їхнім складом, кристалічною й енергетичною структурою, а також розподілом заряду валентних електронів. В літературі наявні в основному дослідження коливних спектрів кристалічного та склоподібного SiS_2 [5–7], натомість вивчення оптичних спектрів і зонної структури дисульфіду кремнію практично не проводилось.

В даній роботі методом функціонала густини (DFT) проведені розрахунки енергетичної зонної структури, повної та локальних парціальних густин станів і просторового розподілу електронної густини валентного заряду фаз низького та високого тисків SiS_2. Виконано симетрійний аналіз, який дозволив встановити симетрію хвильових функцій у ряді високосиметричних точок зони Брилюена та структури зонних зображень валентної зони.

2. Кристалічна структура

α-Фаза низького тиску дисульфіду кремнію кристалізується в ромбічній структурі, симетрія якої описується просторовою групою $Ibam – D_{2h}^{26}$, з об’ємоцентричною ґраткою з чотирма формульними одиницями (табл. 1) [2]. Основним структурним фрагментом кристалічної структури α-фази є нескінченні ланцюжки, сформовані з координаційних тетраедрів [SiS_4], зчленованих між собою спільними ребрами, які простягаються вздовж осі *c* (рис. 1, *a*). В кристалографічній ґратці α-SiS_2 містяться два такі ланцюжки, відстань між якими становить 5,55 Å, а міжатомні відстані в тетраедрах Si–S = 2,133 Å.

Таблиця 1

Експериментальні та оптимізовані параметри кристалографічних ґраток і значення координат атомів кристалографічної комірки (у долях векторів трансляцій) для фаз низького та високого тисків дисульфіду кремнію

Сполука	Сингонія, просторова група, число формульних одиниць	Параметри кристалічної ґратки, Å	Координати атомів				Позиція Викофа	Література
			Атом	*x*	*y*	*z*		
α-SiS_2	Ромбічна, D_{2h}^{26}, *Ibam*, Z = 4	*a* = 9.583 *b* = 5.614 *c* = 5.547	Si	0.0	0.0	0.25	4a	[2]
			S	0.1182	0.2088	0.0	8j	
		a = 8.43745 *b* = 5.79983 *c* = 5.66081	Si	0.0	0.0	0.25	4a	GGA
			S	0.13134	0.21461	0.0	8j	
β-SiS_2	Тетрагональна, D_{2d}^{12}, $I\bar{4}2d$, Z = 4	*a* = 5.420 *c* = 8.718	Si	0	0	0	4a	[3,4]
			S	0.2272	0.250	0.125	8d	
		a = 5.35237 *c* = 8.92605	Si	0	0	0	4a	GGA
			S	0.24535	0.25000	0.12500	8d	

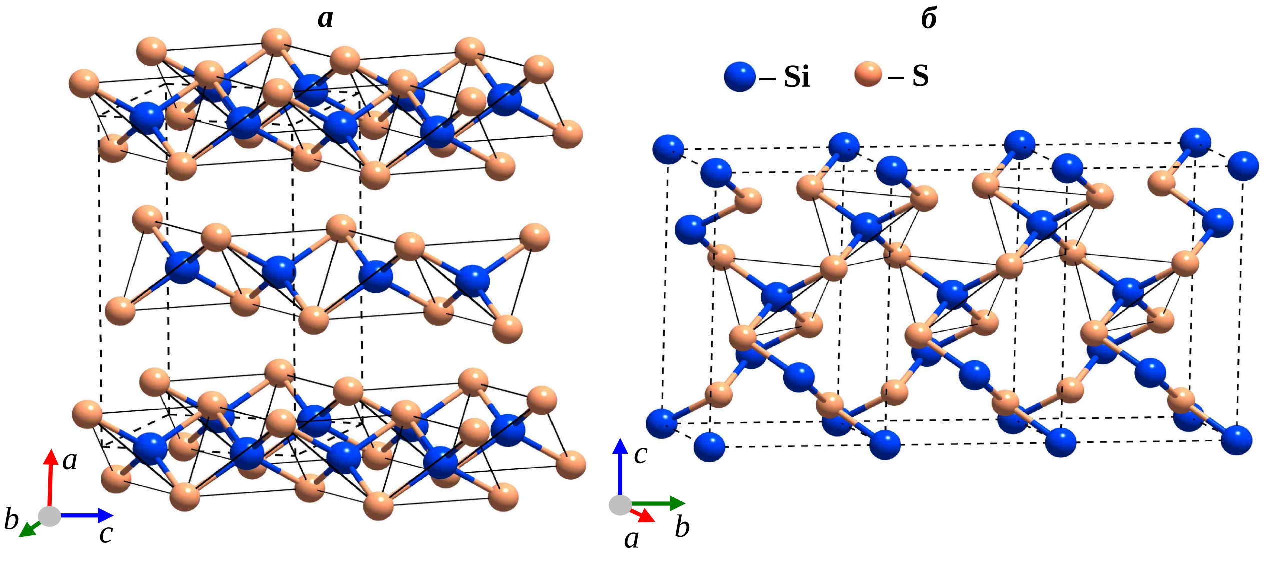


Рис. 1. Кристалічні структури α-фази низького тиску (*а*) і β-фази високого тиску (*б*) SiS_2.

Відмінність у значеннях валентних кутів S–Si–S = 81, 99, 114 і 116° свідчить про істотне спотворення координаційних тетраедрів [SiS_4].

Поліморфна β-фаза SiS_2 з більшим значенням густини синтезована в умовах підвищеного тиску [3, 4]. Симетрія її зростає до тетрагональної об’ємоцентричної і описується просторовою групою $I\bar{4}2d$, а об’єм елементарної комірки зменшується на 17 % у порівнянні з ромбічною. На відміну від α-фази низького тиску, у структурі β-фази високого тиску SiS_2 тетраедри [SiS_4] зчленовані вершинами в нескінченні ланцюжки, які простягаються у двох взаємно перпендикулярних напрямках уздовж осей X і Y (рис. 1, *б*). Сусідні ланцюжки зміщені один відносно одного на 1/4 періоду *c* комірки. Всі ланцюжки зиґзаґоподібні: петлі зиґзаґів лежать у площинах XY та YZ і складають четвертину періоду *c* уздовж осі Z . Міжатомні відстані Si–S у тетраедрах 2.13 Å, а валентні кути S–Si–S = 105.2 і 118.5°, що вказує на істотну деформацію тетраедрів. З іншого боку, валентний кут при атомі сірки Si–S–Si = 109.4°, тобто майже відповідає правильному координаційному тетраедру, в якому дві незаповнені вершини представлені двома неподіленими електронними парами атома-хазяїна сірки. Відмітимо, що міжатомні відстані Si–S в обох типах структур однакові (2.13 Å) і майже рівні сумі ковалентних тетраедричних радіусів кремнію (1.17 Å) і сірки (1.04 Å). Однак характер розміщення атомів в кристалографічних комірках відмінний: в нормальній α-фазі SiS_2 наявні ланцюжки тетраедрів [SiS_4], з'єднаних між собою спільними ребрами, тоді як у β-фазі SiS_2 високого тиску присутні ланцюжки тетраедрів [SiS_4], з'єднаних один з одним вершинами, тобто з термодинамічної точки зору вони є більш стабільними. Ці структури незначно різняться за енергією, але різняться між собою, головним чином, способом з'єднання тетраедрів [SiS_4]. Позиції атомів та їх координати в кристалографічних ґратках α- і β-фаз SiS_2 наведені в табл. 1. В елементарних комірках фаз низького та високого тисків дисульфіду кремнію містяться дві еквівалентні позиції атомів кремнію та чотири – для атомів сірки. В обох фазах елементарна комірка у два рази менша за кристалографічну.

3. Метод розрахунку

Електронна енергетична структура ромбічної і тетрагональної фаз дисульфіду кремнію розрахована в рамках теорії функціонала густини [8,9] в наближенні локальної густини (LDA) та узагальненого градієнта (GGA) для врахування ефектів обміну і кореляції [10,11], з використанням програмних пакетів ABINIT і SIESTA [12–15]. В якості принципового розрахункового базису використовувались плоскі хвилі та лінійні комбінації атомних орбіталей у відповідності до програмних пакетів ABINIT і SIESTA. Періодична структура кристала враховувалась через граничні умови елементарної комірки. У розрахунках використовувались першопринципні атомні нормозберігаючі псевдопотенціали [16,17], для електронних конфігурацій: для атомів Si – [Ne] $3s^23p^2$, для атомів S – [Ne] $3s^23p^4$. Зазначені стани відносяться до валентних оболонок, [Ne] – до остова.

Енергія відсікання плоских хвиль для самоузгодженого розрахунку вибиралася таким чином, щоб одержати збіжність по повній енергії комірки не гірше 0.001 Ry/atom, і дорівнювала E_{cut} = 20 Ry. При цьому базис нараховував 5012 і 5662 плоских хвиль відповідно для α- і β-фаз. Повна та парціальні густини електронних станів визначались модифікованим методом тетраедрів, для якого спектр енергії та хвильові функції розраховувались на ***k***-сітці, яка містила 80 (α-фаза) і 108 (β-фаза) точок. Інтегрування по незвідній частині зони Брилюена проводилось з використанням методу спеціальних *k*-точок [18,19]. Для обох фаз проведена оптимізація структурних параметрів. Природа електронних станів аналізується за допомогою парціальних густин станів. Характер хімічного зв'язку встановлюється на основі розрахунків валентної електронної густини.

4. Результати та їх обговорення

4.1. Симетрійний аналіз. З метою аналізу особливостей топології енергетичного зонного спектра та послідуючої інтерпретації результатів експериментальних фотоемісійних спектрів кристала α-SiS_2, нами проведено симетрійний аналіз станів валентної зони в точках і напрямках високої симетрії в зонах Брилюена ромбічної (рис. 2, *а*) та тетрагональної (рис. 3, *а*) ґраток. Проаналізуємо результати симетрійного аналізу на прикладі ромбічної α-фази. Приведена елементарна комірка α-SiS_2 (рис. 2, *б*) містить два атома кремнію чотирикратно координовані атомами сірки і чотири атома S двократно координовані атомами Si.

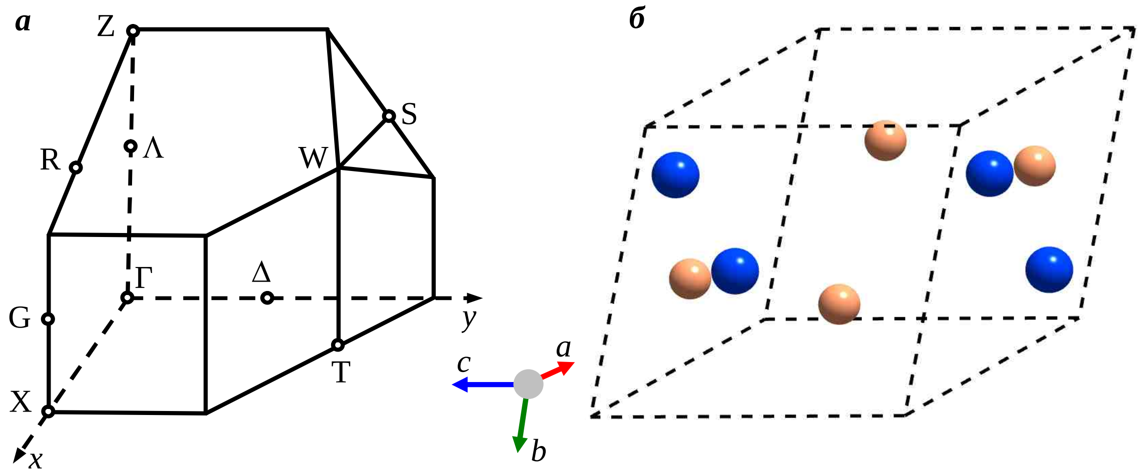


Рис. 2. Перша зона Брилюена (*а*) і приведена елементарна комірка (*б*) α-фази низького тиску SiS_2.

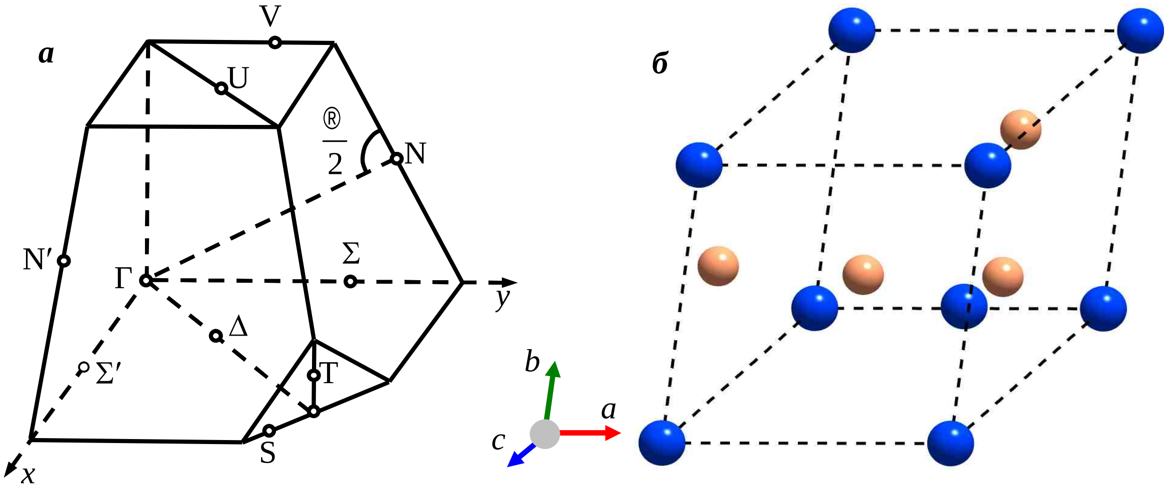


Рис. 3. Перша зона Брилюена (*а*) і приведена елементарна комірка (*б*) β-фази високого тиску SiS_2.

Із аналізу симетрії хвильових функцій станів, які утворюють валентну зону кристала α-SiS_2, випливає, що його енергетичний зонний спектр складається з так званих мінімальних комплексів [20], пов’язаних з позиціями Викофа *a*(0,0,1/4) і *j*(x,y,0). Структура таких комплексів має наступний вигляд:

Точка Г: $\Gamma_1, \Gamma_7, \Gamma_6, \Gamma_4, \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_7, \Gamma_5, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_6, \Gamma_1, \Gamma_8, \Gamma_6, \Gamma_4, \Gamma_7 \downarrow \Gamma_4, \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_6 \ldots$

Точка X: $X_7, X_1, X_6, X_4, X_8, X_7, X_1, X_3, X_5, X_6, X_4, X_6, X_7, X_2, X_4, X_1 \downarrow X_8, X_4, X_1, X_6 \ldots$

Точка T: $T_1, T_1, T_4, T_4, T_2, T_1, T_1, T_3, T_3, T_4, T_4, T_4, T_2, T_1, T_4, T_1 \downarrow T_2, T_4, T_1, T_4 \ldots$

Точка W: $\{W_1 \oplus W_2\},\{W_3 \oplus W_4\},\{W_1 \oplus W_2\},\{W_3 \oplus W_4\},\{W_1 \oplus W_2\}, \{W_3 \oplus W_4\},\{W_3 \oplus W_4\},$
$\{W_1 \oplus W_2\} \downarrow \{W_1 \oplus W_2\}, \{W_3 \oplus W_4\} \ldots$

Точка S: $S_1, S_1, S_1, S_1, S_1, S_1, S_1, S_1 \downarrow S_1, S_1 \ldots$

Точка R: $R_1, R_1, R_1, R_1, R_1, R_1, R_1, R_1 \downarrow R_1, R_1 \ldots$,

де стрілкою відмічено місце розташування забороненої зони.

Виходячи з одержаних послідовностей станів, можна побудувати зонні зображення, що реалізуються в енергетичному спектрі кристала α-SiS_2:

$$2(X_7 \oplus X_1 \oplus X_4 \oplus X_6) - 2(\Gamma_1 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_4) - 2(2T_1 \oplus 2T_4) -$$
$$- 2(\{W_1 \oplus W_2\}+\{W_3 \oplus W_4\}) - 2(2\,S_1) - 2(2\,R_1)$$

$$X_1+X_2 – \Gamma_2+\Gamma_1 – T_1+T_2 – \{W_1\oplus W_2\} – S_1 – R_1$$
$$X_5+ X_6 – \Gamma_6+\Gamma_5 – T_3+T_4 – \{W_3\oplus W_4\} – S_1 – R_1$$
$$X_3+ X_4 – \Gamma_4+\Gamma_3 – T_3+T_4 – \{W_3\oplus W_4\} – S_1 – R_1$$
$$X_7+ X_8 – \Gamma_8+\Gamma_7 – T_1+T_2 – \{W_1\oplus W_2\} – S_1 – R_1.$$

Порівнюючи одержані комплекси з зображеннями, індукованими незвідними зображеннями локальних груп різних позицій Викофа, наявних в елементарній комірці даного кристала (табл. 2), можемо зробити висновок про актуальність двох позицій *a*(0,0,1/4) і *j*(x,y,0), в яких, до того ж, розташовані атоми Si і S, Це відповідає довільному (не симетричному) просторовому розподілу валентного заряду в елементарній комірці α-SiS_2.

Таблиця 2

Позиції Викофа

a (0,0,1/4)	*f* (x,0,1/4)
b (1/2,0,1/4)	*g* (0,y,1/4)
c (0,0,0)	*h* (0,0,z)
d (1/2,0,0)	*i* (0,1/2,z)
e (1/4,1/4,1/4)	*j* (x,y,0); *k* (x,y,z)

Проведений вище симетрійний аналіз не врахував того факту, що електрон є частинкою зі спіном 1/2. Врахування спіну дещо ускладнює аналіз симетрії внаслідок специфічних трансформаційних властивостей спінових власних функцій. Для вивчення властивостей симетрії блохівських станів зі спіном необхідно ввести додаткові оператори симетрії. В дійсності всі уже розглянуті групи операцій симетрії, зокрема група хвильового вектора, повинні бути подвоєні, тому вони й називаються «подвійними групами».

У табл. 3–6 наведені координати точок високої симетрії та характери відповідних незвідних зображень простої та подвійної груп D_{2h}^{26} (α-SiS_2), які використовувались при аналізі енергетичного зонного спектра, одержаного при врахуванні спін-орбітальної взаємодії. Елементи, відмічені зірочками, одержані при розширенні простої групи до подвійної шляхом множення основних елементів на елемент Q, що змінює знак спінової частини хвильової функції ($h_s^* = Qh_s$).

Таблиця 3

Характери незвідних зображень групи хвильового вектора D_{2h}^{26} в точці S ($1/2, 0, 0$) і R ($0, 1/2, 0$)

	h_1	$\tilde{h}_2$	h_{25}	$\tilde{h}_{26}$	
S_1	2	0	0	0	Проста група
S_2	2	0	0	0	Подвійна група
$D_{1/2}$	2	0	0	0	Стани з врахуванням С-О взаємодії
$S_1 \times D_{1/2}$	4	0	0	0	$2S_2$
	h_1	$\tilde{h}_3$	h_{25}	$\tilde{h}_{27}$	
R_1	2	0	0	0	Проста група
R_2	2	0	0	0	Подвійна група
$D_{1/2}$	2	0	0	0	Стани з врахуванням С-О взаємодії
$R_1 \times D_{1/2}$	4	0	0	0	$2R_2$

Таблиця 4

Характери незвідних зображень простої та подвійної груп хвильового вектора D_{2h}^{26} в точці T $(0,0,1/2)$

g / T		h_1	h_4	h_{25}	h_{28}	
T_1^+	T_1	1	1	1	1	Проста група
T_1^-	T_2	1	1	–1	–1	
T_2^+	T_3	1	–1	1	–1	
T_2^-	T_4	1	–1	–1	1	
T_5		1	i	1	i	Подвійна група
T_6		1	i	–1	–i	
T_7		1	–i	1	–i	
T_8		1	–i	–1	i	
$\{T_5 \oplus T_7\}$		2	0	2	0	
$\{T_6 \oplus T_8\}$		2	0	–2	0	
$D_{1/2}$		2	0	–2	0	Стани з врахуванням С-О взаємодії
$T_1 \times D_{1/2}$		2	0	–2	0	$\{T_6 \oplus T_8\}$
$T_2 \times D_{1/2}$		2	0	2	0	$\{T_5 \oplus T_7\}$
$T_3 \times D_{1/2}$		2	0	–2	0	$\{T_6 \oplus T_8\}$
$T_4 \times D_{1/2}$		2	0	2	0	$\{T_5 \oplus T_7\}$

Таблиця 5

Характери незвідних зображень простої та подвійної груп хвильового вектора D_{2h}^{26} в точці W $(1/4,1/4,1/4)$

g / W	h_1	h_4	$\tilde{h}_3$	$\tilde{h}_2$	
W_1	1	1	i	i	Проста група
W_2	1	1	–i	–i	
W_3	1	–1	i	–i	
W_4	1	–1	–i	i	
$\{W_1 \oplus W_2\}$	2	2	0	0	
$\{W_3 \oplus W_4\}$	2	–2	0	0	
W_5	2	0	0	0	Подвійна група
$D_{1/2}$	2	0	0	0	Стани з врахуванням С-О взаємодії
$\{W_1 \oplus W_2\} \times D_{1/2}$	4	0	0	0	$2W_5$
$\{W_3 \oplus W_4\} \times D_{1/2}$	4	0	0	0	

Таблиця 6

Характери незвідних зображень простої та подвійної груп хвильового вектора D_{2h}^{26} в точках Г $(0,0,0)$ і X $(1/2,1/2,1/2)$

g / Γ		g / X		h_1	h_4	$\tilde{h}_3$	$\tilde{h}_2$	h_{25}	h_{28}	$\tilde{h}_{27}$	$\tilde{h}_{26}$		
Γ_1^+	Γ_1	X_2^+	X_7	1	1	1	1	1	1	1	1	Проста група	
Γ_1^-	Γ_2	X_2^-	X_8	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1		
Γ_3^+	Γ_3	X_4^+	X_5	1	–1	–1	1	1	–1	–1	1		
Γ_3^-	Γ_4	X_4^-	X_6	1	–1	–1	1	–1	1	1	–1		
Γ_4^+	Γ_5	X_3^+	X_3	1	–1	1	–1	1	–1	1	–1		
Γ_4^-	Γ_6	X_3^-	X_4	1	–1	1	–1	–1	1	–1	1		
Γ_2^+	Γ_7	X_1^+	X_1	1	1	–1	–1	1	1	-1	-1		
Γ_2^-	Γ_8	X_1^-	X_2	1	1	–1	–1	–1	–1	1	1		
	Γ_9		X_9	2	0	0	0	2	0	0	0	Подвійна група	
	Γ_{10}		X_{10}	2	0	0	0	–2	0	0	0		
$D_{1/2}$				2	0	0	0	–2	0	0	0	Стани з врахуванням С-О взаємодії	
$\Gamma_1 \times D_{1/2}$		$X_7 \times D_{1/2}$		2	0	0	0	–2	0	0	0	Γ_{10}	X_{10}
$\Gamma_2 \times D_{1/2}$		$X_8 \times D_{1/2}$		2	0	0	0	2	0	0	0	Γ_9	X_9
$\Gamma_3 \times D_{1/2}$		$X_5 \times D_{1/2}$		2	0	0	0	–2	0	0	0	Γ_{10}	X_{10}
$\Gamma_4 \times D_{1/2}$		$X_6 \times D_{1/2}$		2	0	0	0	2	0	0	0	Γ_9	X_9
$\Gamma_5 \times D_{1/2}$		$X_3 \times D_{1/2}$		2	0	0	0	–2	0	0	0	Γ_{10}	X_{10}
$\Gamma_6 \times D_{1/2}$		$X_4 \times D_{1/2}$		2	0	0	0	2	0	0	0	Γ_9	X_9
$\Gamma_7 \times D_{1/2}$		$X_1 \times D_{1/2}$		2	0	0	0	–2	0	0	0	Γ_{10}	X_{10}
$\Gamma_8 \times D_{1/2}$		$X_2 \times D_{1/2}$		2	0	0	0	2	0	0	0	Γ_9	X_9

Таблиця 7

Зображення групи D_{2h}^{26}, індуковані незвідними зображеннями локальної групи позиції Викофа для високосиметричних точок

Позиція *a*(0,0,1/4)

	Г	X	T	W
I_1	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2$	$X_1 \oplus X_2$	$T_1 \oplus T_2$	$\{W_1 \oplus W_2\}$
I_2	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$X_7 \oplus X_8$	$T_1 \oplus T_2$	$\{W_1 \oplus W_2\}$
I_3	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	$X_5 \oplus X_6$	$T_3 \oplus T_4$	$\{W_3 \oplus W_4\}$
I_4	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4$	$X_3 \oplus X_4$	$T_3 \oplus T_4$	$\{W_3 \oplus W_4\}$

Позиція *j*(x,y,0)

	Г	X	T	W
A′	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_4$	$X_7 \oplus X_1 \oplus X_4 \oplus X_6$	$2T_1 \oplus 2T_4$	$\{W_1 \oplus W_2\} \oplus \{W_3 \oplus W_4\}$
A″	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_8 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_3$	$X_8 \oplus X_2 \oplus X_3 \oplus X_5$	$2T_2 \oplus 2T_3$	$\{W_1 \oplus W_2\} \oplus \{W_3 \oplus W_4\}$

Дані, наведені в табл. 3–6, дозволяють встановити відповідність між незвідними зображеннями простих і подвійних груп. Для цього необхідно записати характери матриць $D_{1/2}(h_s)$, які описують перетворення спінової частини електронної хвильової функції під дією повороту h_s (ці дані містяться в кожній з наведених таблиць). Крім того, використовуючи дані табл. 3–6, одержимо прямі добутки незвідних зображень $2^{(\sim)}$ і матриць $D_{1/2}$. Розкладаючи $2^{(\sim)} \times D_{1/2}$ на суму незвідних зображень $®^{(\ )}$ відповідної подвійної групи, знаходимо шукані відповідності $2^{(\sim)} \times D_{1/2} = \sum p \ ®^{(\ )}$.

4.2. Структура енергетичних зон. Розраховані зонні структури у високосиметричних точках відповідних зон Брилюена (рис. 2, *а* та 3, *а*) для двох поліморфних форм дисульфіду кремнію без врахування та з врахуванням спін-орбітальної взаємодії наведені на рис. 4 та 5 відповідно. Нуль енергії відповідає положенню верха валентної зони. Індекси біля прописаних букв на рис. 4 і 5 позначають незвідні зображення, до яких належать хвильові функції в указаних точках. Різні числа відповідають різним видозмінам, які зазнають хвильові функції при перетворенні координат, які відповідають симетрії вказаних точок. Повна ширина валентної зони для α-SiS_2 складає E_{VB} = 14.6 еВ. У випадку β-фази SiS_2 повна ширина валентної зони складає E_{VB} = 14.37 еВ, що на 0.23 еВ менше ніж в α-фазі. Решта основних кількісних параметрів електронних спектрів поліморфних фаз SiS_2 наведені в табл. 8.

В структурі енергетичних зон α-фази дисульфіду кремнію простежуються три дозволені області енергій, які мають «дублетну» будову (рис. 4). В електронній структурі α-фази SiS_2 знаходить своє відображення ланцюжковий характер кристала. Близький до плоского хід віток енергетичного спектра в напрямку ланцюжків вказує на квазідвовимірний характер електронного газу. Валентна зона α-фази кристала має слабку дисперсію і утворює енергетично відокремлені підзони (VBI, VBII, VBIII), яким в повній густині станів $N(E)$ відповідають окремі смуги з чітко вираженими максимумами (рис. 6, *а*). Структура валентних зон в обох модифікаціях містить ефекти зумовлені, головним чином, взаємодією в тетраедрах [SiS_4] з переважно ковалентним типом зв'язку. Так, зміна характеру ув'язки тетраедрів в SiS_2 при фазовому переході під дією тиску, супроводжується зменшенням загальної ширини валентної зони та збільшенням фундаментальної ширини щілини між зайнятими і незайнятими станами, а також приводить до перекриття середньої валентної підзони VBII з валентною підзоною VBI.

Як показали розрахунки зонної структури ромбічної α-фази SiS_2 (рис. 4. *б*), врахування спін-орбітальної взаємодії приводить лише до незначного розщеплення двічі вироджених рівнів у високосиметричних точках Г, Х, Т, W і вздовж напрямку Λ зони Брилюена, та практично не впливає на величину забороненої зони. Вершина валентної зони (абсолютний максимум) в α-фазі дисульфіду кремнію знаходиться у високосиметричній точці Т, на поверхні зони Брилюена і відповідає незвідному зображенню T_1, а дно зони провідності локалізовано в точці Х і відповідає незвідному зображенню X_8. Найменший за енергією прямий перехід має місце у

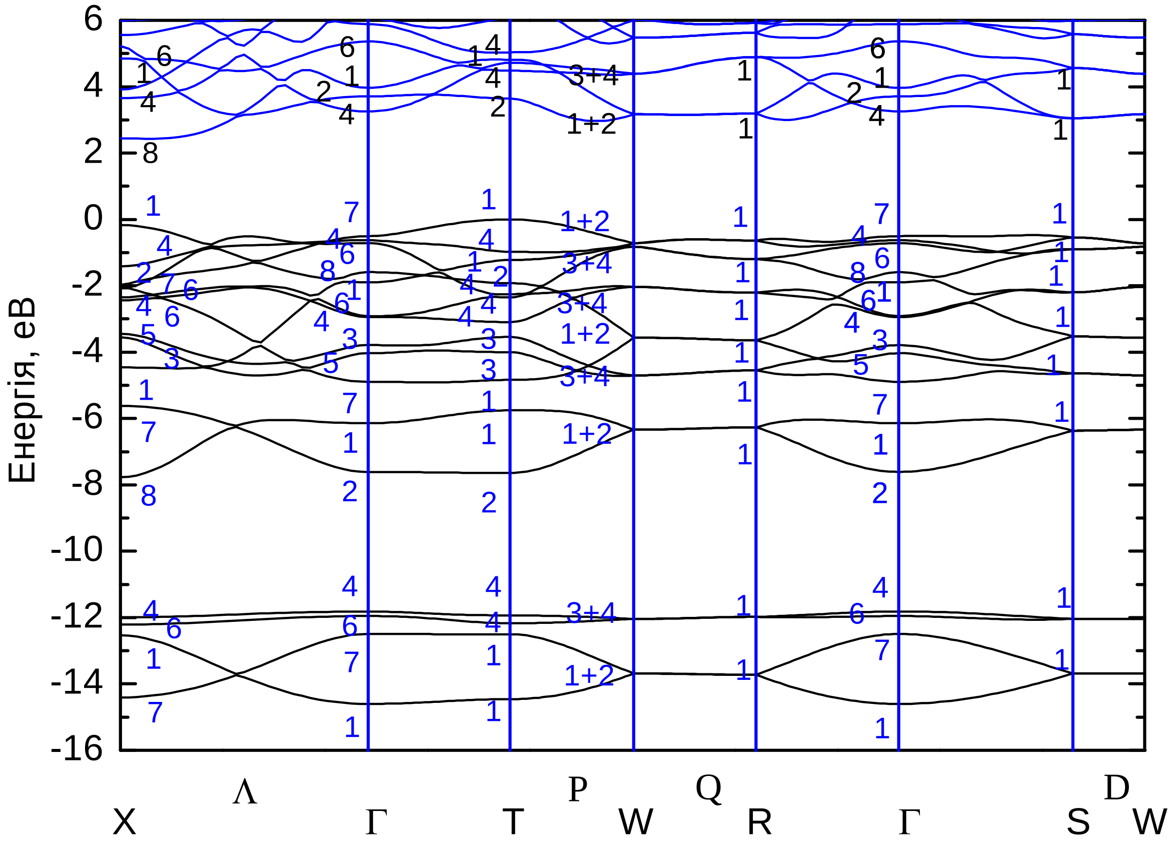
Таблиця 8

Параметри енергетичних зон поліморфних форм SiS_2

Сполука	E_{VB}, еВ	k_V	k_C	E_{gi}, еВ	E_{gd}, еВ	E_{VB1}, еВ	E_{VB2}, еВ	E_{VB3}, еВ	ΔE_1, еВ	ΔE_2, еВ
α-SiS_2	14.6	T_1	X_8	2.44	2.62	4.91	2.15	2.78	0.71	4.05
β-SiS_2	14.37	$Г_3$	$Г_2$	3.39	2.95	2.5	6.38	3.02	0.35	2.81

У табл. 8 прийняті наступні позначення: E_{VB} – повна ширина валентної зони, k_V – точка ЗБ – максимум валентної зони, k_C – дно нижньої незайнятої зони; E_{VB1}, E_{VB2}, E_{VB3} – ширини дозволених смуг енергії для першої, другої і третьої підзон валентної зони, нумерація смуг ведеться від її вершини; ΔE_1, ΔE_2 – значення ширин заборонених смуг енергії; E_{gi} – непряма заборонена зона; E_{gd} – пряма заборонена зона. Екстремуми зон в одиницях основних векторів оберненої ґратки мають наступні координати: Г (0,0,0), Т (0,0,1/2), Х (1/2,1/2,1/2).

a



б

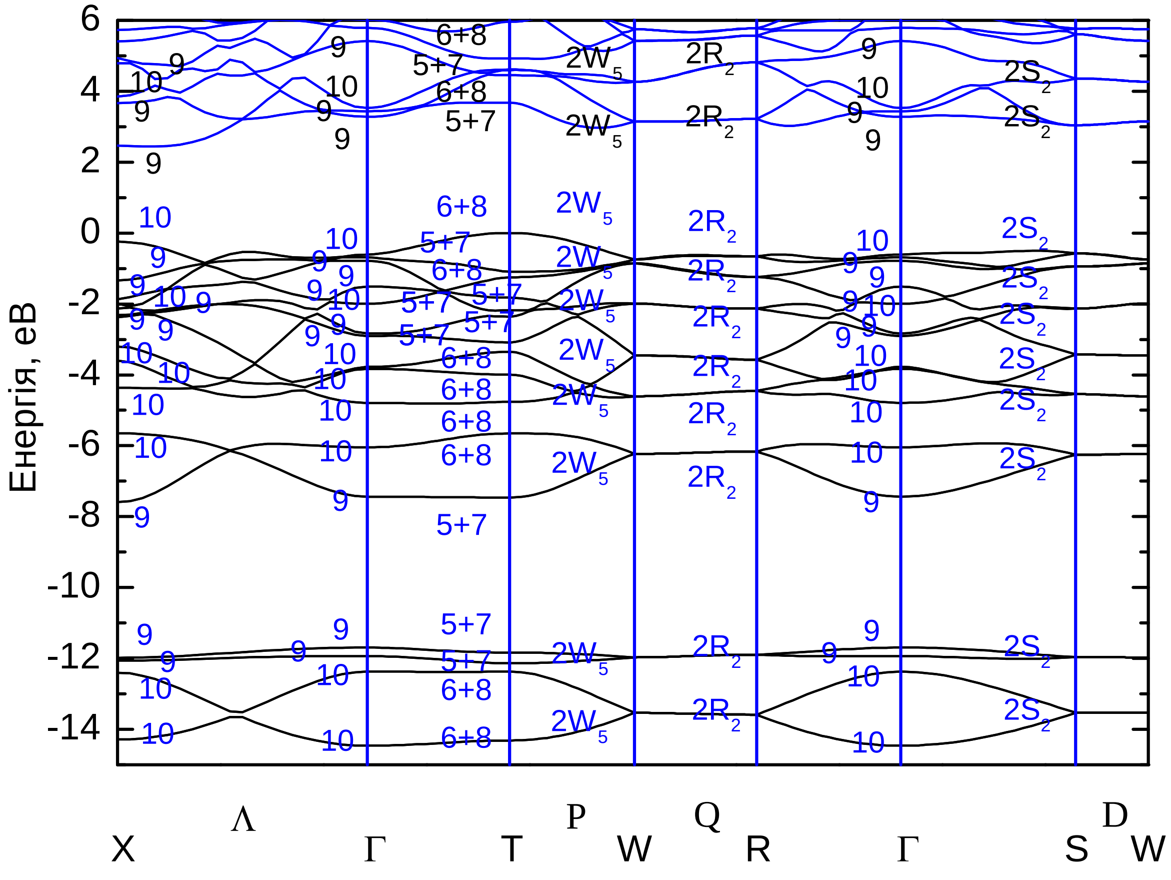


Рис. 4. Зонна структура без врахування (*а*) та з врахуванням (*б*) спін-орбітальної взаємодії для α-фази низького тиску SiS_2.

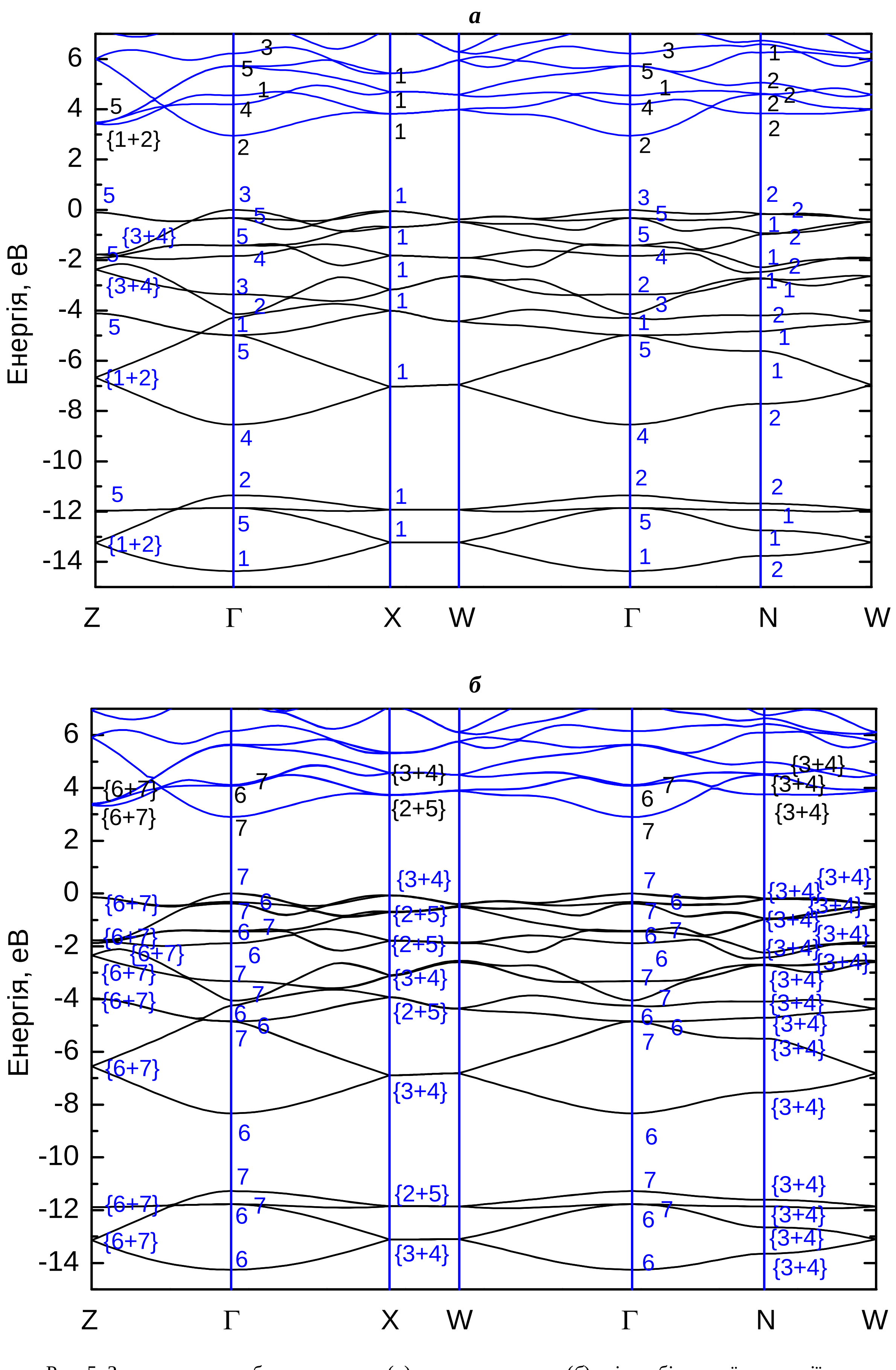


Рис. 5. Зонна структура без врахування (*а*) та з врахуванням (*б*) спін-орбітальної взаємодії для β-фази високого тиску SiS_2.

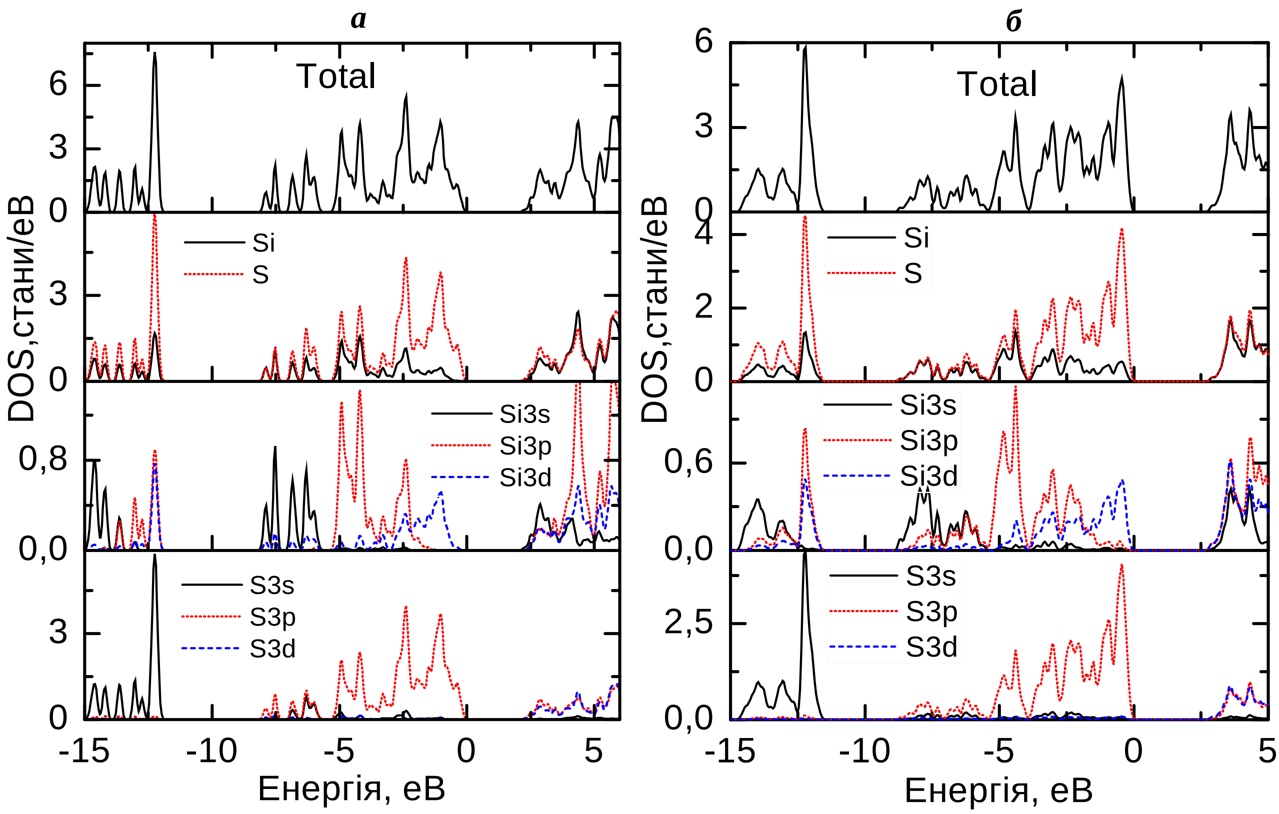


Рис. 6. Повні та локальні парціальні густини електронних станів в α- (*а*) і β-SiS_2 (*б*).

точці X між станами X_1 і X_8. Таким чином, фаза низького тиску SiS_2 є непрямозонним напівпровідником з розрахованою шириною непрямої забороненої зони E_{gi} = 2.44 еВ. Натомість у фазі високого тиску β-SiS_2 дно зони провідності й верх валентної зони локалізовані в центрі зони Брилюена в точці Γ (симетрія Γ_3 і Γ_2 відповідно). Отже β-фаза високого тиску SiS_2 є прямозонним напівпровідником з розрахованою шириною прямої забороненої зони E_{gd} = 2.95 еВ.

4.3. Повні та парціальні густини електронних станів. Розрахована енергетична зонна структура та хвильові функції були використані нами для визначення густини електронних станів і зарядового розподілу в кристалах SiS_2. Розраховані повні та локальні парціальні густини станів α- і β-фаз SiS_2 наведені на рис. 6. Із цих розрахунків випливає, що внески *s*-, *p*-, *d*-станів сірки і кремнію в різні підзони валентної зони сильно різняться. Так, у саму нижню підзону (VBIII) найбільший внесок дають *s*-атомні орбіталі сірки. Середня підзона (VBII), формується гібридизованими 3*s*-станами кремнію і 3*p*-станами сірки. Сама верхня валентна підзона (VBI) має змішаний характер і за своїм складом чітко поділяється на дві частини – нижню, яка сформована Si 3*p*-станами та S 3*p*-станами, що відповідають за ковалентні *p*–*p* зв'язки Si–S в тетраедрах [SiS_4], тоді як верхня частина складається в основному з S 3*p*-станів, які забезпечують S–S зв'язки між тетраедрами, ув'язаними в нескінчені ланцюжки.

Необхідно відмітити, що вершина валентної зони у високосиметричній точці T зони Брилюена ромбічної α-фази формується виключно $p_{x,y}$ станами сірки, а при переміщенні вглиб валентної зони незначний внесок чинять 3*d*-стани Si. У тетрагональній β-фазі високого тиску SiS_2 вершина валентної зони в точці Γ також формується 3*p*-станами сірки, але вже з домішкою 3*d*-станів кремнію (рис. 6, *б*).

Як видно з рис. 6, *а*, *б*, стани нижньої частини зони провідності, яка примикає до забороненої зони, в обох поліморфних фазах, формується замішуванням *p*- і *d*-орбіталей сірки і 3*s*-, 3*p*-, 3*d*-орбіталей кремнію. При цьому парціальні внески атомів Si і S в нижню частину зони провідності приблизно однакові.

4.4. Порівняння повної густини електронних станів з рентгенівськими фотоелектронними спектрами ~-SiS$_2$. Достовірну інформацію про зонну структуру кристалів можна одержати порівнюючи теоретично розраховану повну густину розподілу електронів по енергіям $N(E)$ з експериментальними даними, одержаними методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС).

На рис. 7. наведено рентгенівський фотоелектронний спектр (збудження випромінюванням Al $K_{~}$ з енергією $h¬$ = 1486.6 еВ), взятий з роботи [21], і теоретично розрахований енергетичний розподіл повної густини станів для α-SiS$_2$.

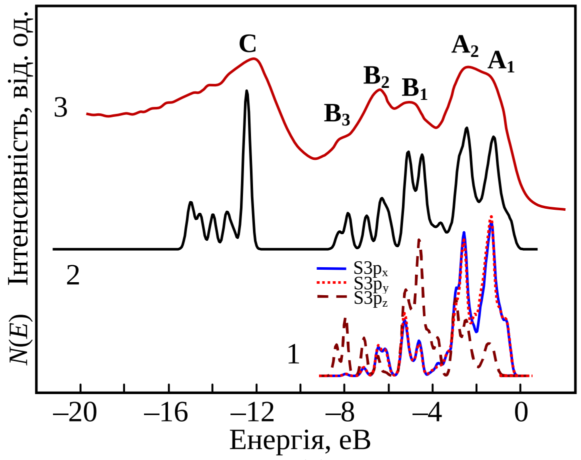


Рис. 7. Розраховані повна (2) і локальні парціальні густини 3*p*-станів сірки (1) у валентній зоні та експериментальний РФЕС спектр (3) [21] кристала α-SiS$_2$.

Із порівняння експериментального РФЕС спектра з розрахованим спектром $N(E)$ випливає, що відносні інтенсивності основних піків та їх енергетичне положення в обох спектрах в цілому узгоджуються між собою. Разом з тим, теоретично розраховані локальні парціальні густини станів (рис. 6, *а*) дозволяють встановити, якими саме електронними станами визначаються той або інший максимум фотоелектронного спектра. Так, максимум С біля дна валентної зони α-SiS$_2$ обумовлений в основному 3*s*-станами сірки. Смуга В в експериментальному РФЕС спектрі має несиметричний контур з двома вираженими максимумами B$_1$ і B$_2$ та напливом B$_3$ на низькоенергетичному спаді. Пік B$_1$ сформований гібридизованими 3*p*-станами сірки і кремнію. Більш інтенсивний і виражений максимум B$_2$ сформований в основному 3*s*- і 3*p*-орбіталями сірки з участю 3*s*-орбіталей кремнію, тоді як наплив B$_3$ сформований 3*s*-станами кремнію і 3*p*-станами сірки у співвідношенні ~1:1. Наявний дублет A$_1$ і A$_2$ в розрахованому спектрі повної густини станів (крива 2, рис. 7) в РФЕС спектрі не розділяється. Разом з тим, енергетичне положення самого верха валентної зони, утвореного переважно 3$p_{x,y}$-станами сірки (неподілена пара) (рис. 7, криві 1) відповідає піку A$_1$ в рентгенівському фотоелектронному спектрі α-SiS$_2$. Пік A$_2$ сформований переважно 3$p_{x,y}$-станами сірки з домішкою 3p_z-станів сірки і 3*d*- та 3*p*-станів кремнію.

Таким чином, на підставі зіставлення експериментальних РФЕС спектрів і теоретично розрахованої густини електронних станів у валентній зоні кристалічного α-SiS$_2$ можемо зробити висновок, що зонні DFT-розрахунки дають правильну картину електронної структури.

4.5. Просторовий розподіл електронної густини заряду. Тетраедрична структура близького порядку в α- і β-фазах SiS$_2$ ускладнює представлення контурних карт у доступному 2D форматі. В даному випадку, найбільш зручно навести електронні конфігурації в окремому тетраедрі [SiS$_4$], в площині яка проходить через два атоми сірки і один атом кремнію, тобто у площині зв'язків S–Si–S.

Розподіл валентного заряду між іонами кремнію і двома містковими іонами сірки, які належать тетраедрам [SiS$_4$] в α- і β-фазах SiS$_2$, ілюструють карти електронної густини, наведені на рис. 8 – 11. Оскільки у α-фазі низького тиску тетраедри зв'язані спільними ребрами у ланцюжки, то на рис. 9 наведені карти електронної густини в площині (001), яка проходить через спільні ребра і зв'язки S–Si–S–Si. На цих рисунках видно, що контури від вкладу електронів кора мають дуже високу концентрацію поблизу місць розташування атомів Si та S. З порівняння контурних карт, наведених на рис. 8 – 11, випливає, що в ізольованих тетраедрах [SiS$_4$] обох фаз є спільні контури густини ρ(**r**), що охоплюють як атоми сірки, так і аніони в

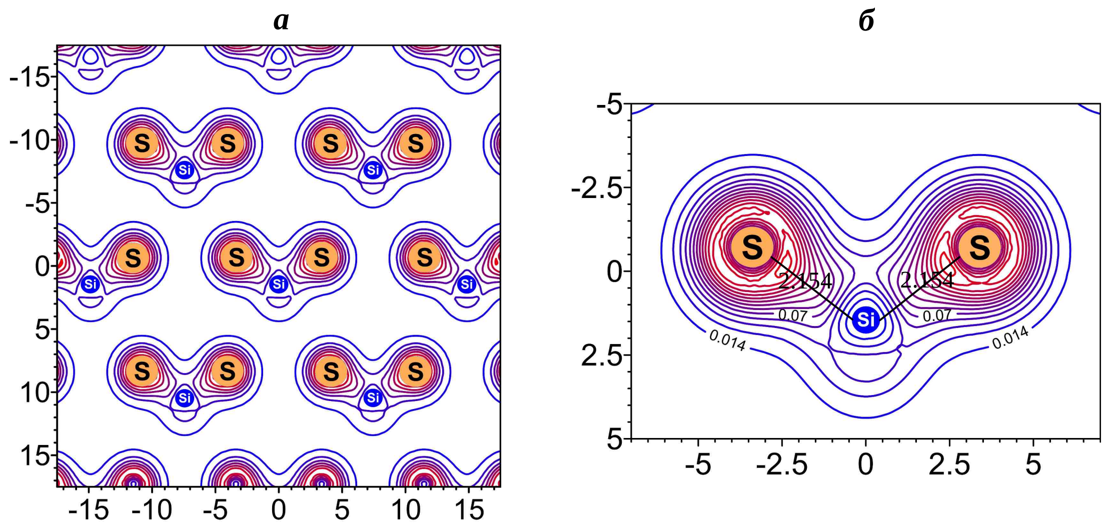


Рис. 8. Карти просторового розподілу повної електронної густини у валентній зоні α-SiS_2 в площині зв’язку S–Si–S: *а* – в площині (100), зміщеній на 1/2 періоду ґратки *a*; *б* – виділена ділянка карти в одному тетраедрі.

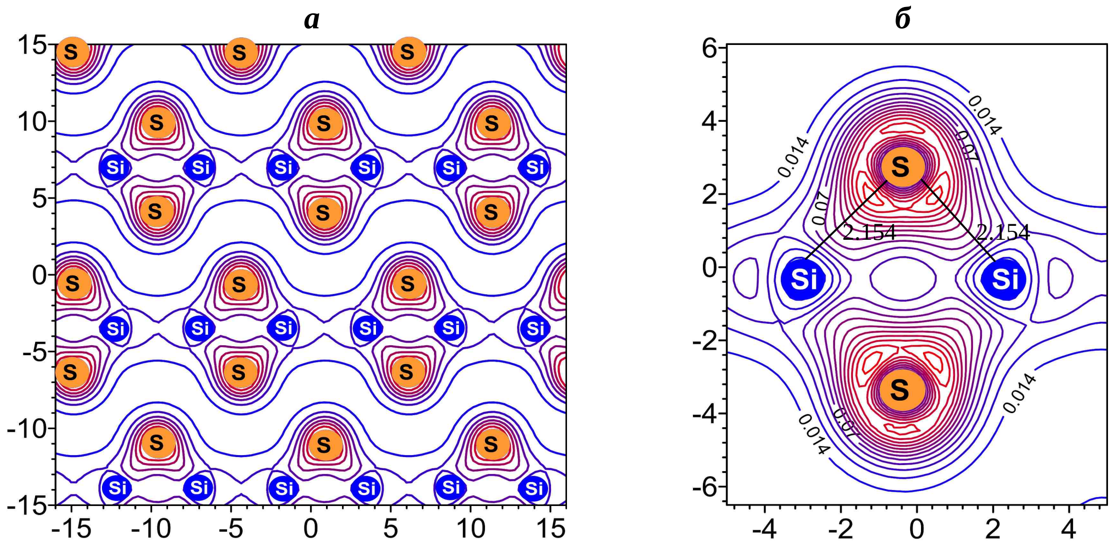


Рис. 9. Карти розподілу повної електронної густини в α-SiS_2: *а* – в площині (001), яка проходить через спільні ребра ув’язаних між собою тетраедрів [SiS_4] у двох сусідніх ланцюжках; *б* – виділена ділянка карти на межі двох тетраедрів з спільним ребром.

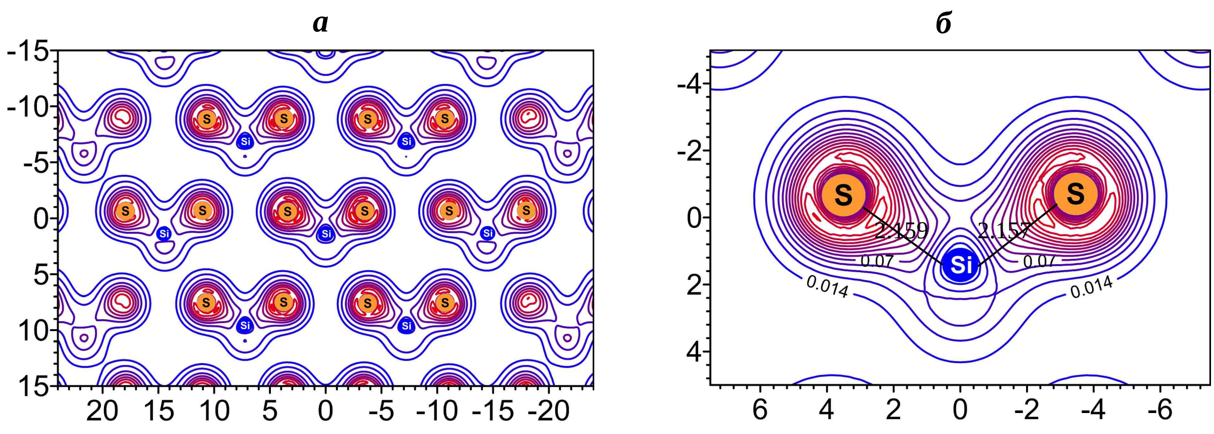


Рис. 10. Карти розподілу повної електронної густини β-SiS_2 в площині зв’язку S–Si–S:
а – в площині (001); *б* – виділена ділянка карти в одному тетраедрі [SiS_4].

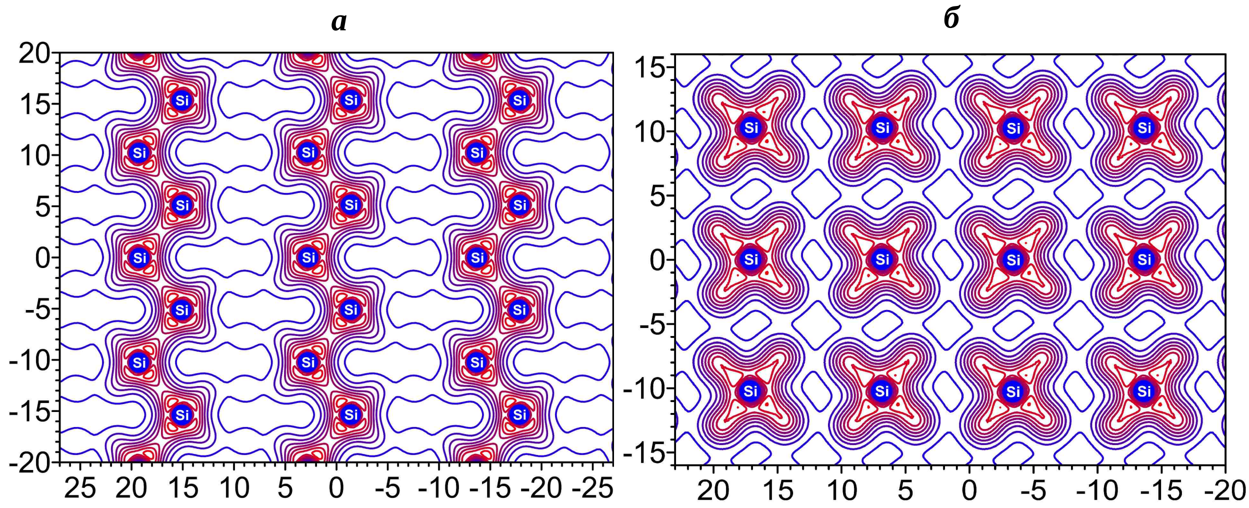


Рис. 11. Карти розподілу повної електронної густини в β-SiS_2 в площинах ($\bar{1}$11) (*а*) і (22$\bar{2}$) (*б*).

цілому, а також атоми сірки і кремнію. Так як довжини зв’язків і валентні кути S–Si–S у тетраедрах [SiS_4], що належать α- і β-фазам SiS_2, різняться між собою, то на картах електронної густини (рис. 8, *б* і 10, *б*) це проявляється у незначній деформації спільних контурів. У площині (001), яка проходить через спільні ребра в α-фазі SiS_2 (рис. 9), є спільні контури, що охоплюють два місткові атоми сірки і два атоми кремнію, що належать двом сусіднім тетраедрам [SiS_4].

Природа міжатомних взаємодій у α-SiS_2 має комбінований характер і включає іонну, ковалентну та ван-дер-ваальсову складові. З аналізу розподілу електронної густини випливає, що в обох фазах в результаті взаємодії сірки і кремнію електронний заряд перерозподіляється від атомів кремнію на атоми сірки уздовж лінії зв’язку Si–S, забезпечуючи ковалентну складову хімічного зв’язку всередині тетраедрів [SiS_4], що належать одному ланцюжку. Передача атомами кремнію значної частини свого валентного заряду атомам сірки сприяє гібридизації Si 3*p*-орбіталей з S 3*s*-орбіталями. Іонний зв’язок характеризується збільшенням заряду навколо аніона і скороченням заряду на ковалентному зв’язку між атомами всередині тетраедра. Карти електронної густини показують, що у фазі низького тиску має місце анізотропія зарядової густини, яка відображає відмінність у взаємодії між іонами S, що належать одному й тому ж ланцюжку, з іонами сірки сусідніх ланцюжків. Іони, що знаходяться в двох різних сусідніх ланцюжках, взаємодіють виключно слабо. В α-фазі SiS_2 $\rho(\mathbf{r})$ в одному ланцюжку утворює майже замкнуту оболонку (рис. 9, *а*), а між ланцюжками існують канали з дуже низькою густиною електронного заряду, через що сусідні ланцюжки взаємодіють між собою переважно за рахунок слабких Ван-дер-Ваальсових сил. З цієї причини фаза низького тиску SiS_2 має одновимірний (1D) тип структури, про що також свідчить голкоподібний габітус кристалів, вирощених із газової фази. На відміну від α-фази, кристалічна структура фази високого тиску має 3D характер (рис. 1, *б*), що відображається на картах електронної густини, наведених на рис. 11.

Висновки

Таким чином, у даній роботі показано, що не дивлячись на істотні відмінності кристалічних структурах фаз низького та високого тисків дисульфіду кремнію, їх електронні структури подібні між собою, вони мають близькі значення повних ширин зайнятих зон, однакову кількість підзон та їх однаковий генезис формування, що обумовлено однаковим близьким порядком їх кристалічних структур, тобто тетраедричним оточенням атомів кремнію [SiS_4]. Разом з тим, трансформація атомної структури SiS_2 під дією тиску приводить до зміни енергетичного положення як вершини валентної зони, так і дна зони провідності. В результаті непрямозонний ромбічний напівпровідник SiS_2 під дією тиску переходить в прямозонний тетрагональний напівпровідник.

Форма, положення і природа смуг в електронному енергетичному спектрі ромбічного α-SiS_2 добре узгоджується з даними фотоемісійної спектроскопії, що служить критерієм правильності виконаних розрахунків електронної структури.

Проведено розрахунки повних густин заряду валентних електронів для α- і β-фаз SiS_2, результати яких представлені у вигляді карт густини заряду для чотирьох характерних площин. Аналіз просторового розподілу зарядової густини показав наявність ковалентно-іонної складової зв'язку в нескінчених ланцюжках, утворених з координаційних тетраедрів [SiS_4], а міжланцюжкова взаємодія обумовлена слабким ван-дер-ваальсовим зв'язком.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Один И.Н., Иванов В.А., Петровский А.Ю., Козловский В.Ф., Резванов Р.Р. $p_{общ.}$–T–x-диаграмма состояния системы Si-S // ЖНХ. – 2000. – Т. 45, № 3. – С. 545–547.
2. Peters J., Krebs B. Silicon disulphide and silicon diselenide: a reinvestigation // Acta Crystallogr. B. – 1982. – V.38, № 4. – P.1270–1272.
3. Prewit C.T., Young H.S. Germanium and silicon disulfides: structure and synthesis // Science. – 1965. – V. 149, № 3683. – P. 535–537.
4. Silverman M.S., Soulen J.R. High pressure synthesis of new silicon sulfides // Inogran. Ghem. – 1965. – V. 4, № l. – P. 129–130.
5. Tenhover M., Hazle M.A., Grasselli R.K. Atomic structure of SiS_2 and $SiSe_2$ glasses. – Phys. Rev. Lett. – 1983. V. 51, № 5. – P. 404–406.
6. Tenhover M., Harris J.H., Hazle M.A., Sher H., Grasselli R.K. Isoelectronic substitution in $Si(S_xSe_{1-x})_2$ glasses. – J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 69, № 2-3. – P. 249–259.
7. Tokuda Y, Uchino T., Yoko T. Vibrational dynamics of glassy SiS_2 on the basis of molecular orbital calculations // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 282, № 2–3. – P. 256–264.
8. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – V. 140, №4. – P. A1133–A1138.
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136, №3. – P. B864–B871.
10. 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.
11. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23, №10. – P. 5048–5079.
12. http://www.abinit.org/
13. Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R., et al. 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., et all. 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. Bachelet G.B., Hamann D.R., and Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26, № 8. – P. 4199–4228.
17. 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.
18. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8, № 12. – P. 5747–5753.
19. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
20. Bercha D.M., Rushchanskii K.Z., Sznajder M., Matkovskii A., Potera P. Elementary energy bands in ab initio calculations

of the $YAlO_3$ and SbSI crystal band structure // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66, № 19. – P. 195203-1–195203-9.
21. Foix D., Martinez H., Pradel A., Ribes M., Gonbeau D. XPS valence band spectra and theoretical calculations for investigations on thiogermanate and thiosilicate glasses // Chemical Physics. – 2006. – V. 323, № 2-3. – P. 606–616.

Стаття надійшла до редакції 29.01.2013

D.I. Bletskan, V.V. Vakulchak, K.E. Glukhov
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshyn Str. 54

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE LOW AND HIGH PRESSURE PHASES OF SILICON DISULFIDE

The energy band structure, total and partial densities of states and spatial distribution of electron density in the α-low and β-high pressure phases of SiS_2 has been calculated by the density functional method. The symmetry analysis was carried out for both phases, which has allowed to establish the wave functions symmetries in the set of Brillouin zone high-symmetry points and to find of the band representation structures for valence bands. From the results of the band structure calculations follow that α-orthorhombic phase of SiS_2 is an indirect-band-gap semiconductor with the calculated band gap E_{gi} = 2.44 eV (transition $T_1 \rightarrow X_8$), and β-phase – the direct-band-gap semiconductor with E_{gd} = 2.95 eV. The theoretically calculated energy distribution of the total valence band density of states of α-phase SiS_2 qualitatively and quantitatively transmits the main features of the experimental X-ray photoelectron spectrum (XPS).

Keywords: silicon disulphide, polymorphism, electronic structure, density of states.

Д.И. Блецкан, В.В. Вакульчак, К.Е. Глухов
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФАЗ НИЗКОГО И ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА КРЕМНИЯ

Методом функционала электронной плотности рассчитаны энергетические зонные структуры, полные и локальные парциальные плотности состояний, пространственное распределение электронной плотности заряда α-фазы низкого и β-фазы высокого давлений SiS_2. Для обеих фаз выполнен симметрийный анализ, позволивший установить симметрию волновых функций в ряде высокосимметричных точек зоны Бриллюэна и структуры зонных представлений валентной зоны. Из результатов расчета зонных структур следует, что ромбическая α-фаза SiS_2 является непрямозонным полупроводником с рассчитанной шириной запрещенной зоны E_{gi} = 2.44 эВ (переход $T_1 \rightarrow X_8$), а β-фаза – прямозонным с E_{gd} = 2.95 эВ. Теоретически рассчитанное энергетическое распределение полной плотности состояний в валентной зоне α-фазы SiS_2 качественно и количественно передает основные экспериментальные особенности рентгеновского фотоэлектронного спектра (РФЭС).

Ключевые слова: дисульфид кремния, полиморфизм, электронная структура, плотность состояний.