

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИПОТЕТИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА
RbInS₂**

Басалаев Ю.М., д.ф.-м.н., профессор
Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия
Российский государственный аграрный университет - МСХА им. К.А.

Тимирязева, г. Москва, Россия

Басалаева О.Г., к.филос.н., доцент
Кемеровский государственный медицинский университет, г. Кемерово,
Россия

Аннотация. В рамках теории функционала плотности выполнено компьютерное моделирование кристаллической структуры и электронного строения кристалла RbInS₂ с решеткой халькопирита. Вычислен колебательный спектр оптических частот. Исследованы упругие свойства. Установлено, что кристалл RbInS₂ является пластичным прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.78 эВ.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, пакет программ CRYSTAL, халькопирит, модуль упругости, RbInS₂.

По мере развития науки метод моделирования становится одним из основных способов получения знаний о скрытой сущности вещей и событий. Исследователи по-разному оценивают и определяют значение метода моделирования, но неизменным остается понимание, что его выбор – одно из обязательных средств получения истинного знания [4, с.27].

Применение подобных средств обусловлено возможностью передать основные существенные черты объектов и процессов в их моделях [1, с.40].

Мощным и масштабируемым вычислительным инструментом для компьютерного моделирования в области химии и физики твердого тела

является пакет программ CRYSTAL [9]. Это программа общего назначения для изучения периодических систем. Код может использоваться для проведения последовательных исследований физических и химических свойств кристаллических твердых тел, поверхностей, полимеров, нанотрубок (одностенных и многостенных) и молекул. Программа CRYSTAL вычисляет электронную структуру, структурные особенности, колебательные (гармонические и ангармонические), магнитные, диэлектрические (линейная и нелинейная электрическая восприимчивость вплоть до четвертого порядка), упругие, пьезоэлектрические, фотоупругие, термодинамические (квазигармоническое приближение) и транспортные свойства периодических систем в пределах Хартри Фока, функционал плотности или различные гибридные аппроксимации (глобальные гибриды и гибриды, разделенные диапазонами).

Целью настоящей работы является исследование электронного и колебательного строения, а также упругих свойств гипотетического кристалла RbInS_2 с решеткой халькопирита посредством пакета программ CRYSTAL.

Структурное разнообразие семейства тройных халькогенидов AInQ_2 (где $\text{A}=\text{Li, Na, K, Rb}$; $\text{Q}=\text{S, Se, Te}$), реализуемое экспериментально, включает обычно три типа пространственных групп [6]: тетрагональную ($I4/mcm$), тригональную ($R-3m$) и моноклинную ($C2/c$). В то же время для кристаллов LiInSe_2 и LiInTe_2 известна [5, с.826-829]; [7] упорядоченная алмазоподобная структура халькопирита ($I-42d$), которая представляет собой, производную от сфалерита структуру [8, с.17-21].

Кристаллическая структура RbInS_2 моделировалась по хорошо апробированной методике [2, с.361-367], учитывающей химический состав геометрии и особенности решетки халькопирита [3, с.93-94]. Вычисленные параметры кристаллической решетки RbInS_2 $a=7.41886\text{\AA}$ и $c=8.52272\text{\AA}$ использовались для дальнейших расчетов с помощью программного кода CRYSTAL. Большие величины тетрагонального сжатия $\gamma=c/a=1.15 \ll 2.00$ и смещения анионов $u=0.3255 \gg 0.25$ служат косвенным обоснованием того, что

структура халькопирита для кристалла RbInS_2 может быть фазой высокого давления.

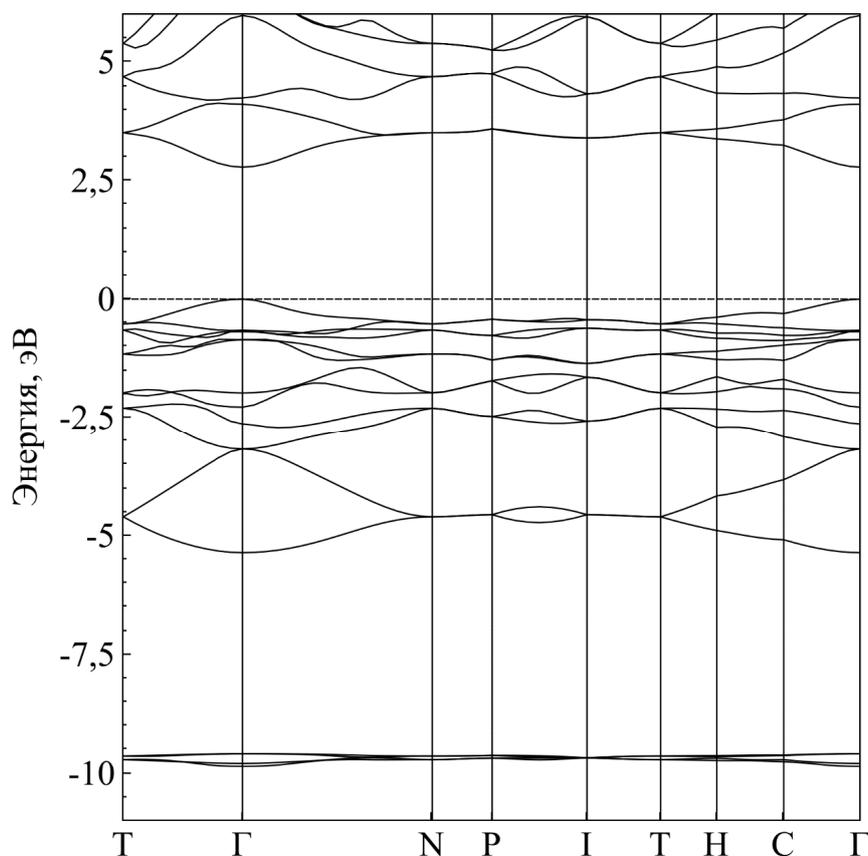


Рис.1. Энергетическая зонная структура кристалла RbInS_2 .

Расчеты с использованием кода CRYSTAL показали, что зонная структура кристалла RbInS_2 в целом имеет типичное (рис.1) для семейства халькопирита строение: в валентной зоне прослеживаются три разрешенные зоны с преобладающим вкладом s-состояний атомов серы (вблизи -10 эВ), s-состояний атомов индия (в интервале от -2.5 до -5 эВ) и p-состояний серы (в интервале от -2.0 до 0 эВ). Вершина валентной зоны расположена в центре зоны Бриллюэна, в точке $\Gamma(0,0,0)$ с симметрией Γ_4 , кристалл имеет большое кристаллическое расщепление 0.6 эВ и ширину запрещенной зоны $E_g=2.78$ эВ.

С помощью стандартных процедур первопринципного пакета программ CRYSTAL проведено компьютерное моделирование колебательных частот и упругих свойств гипотетического кристалла RbInS_2 с решеткой халькопирита. Вычислены частоты оптических колебаний (в см^{-1}) с симметрией A_1 (237) и

$A_2(97, 338)$, три частоты с симметрией $B_1(63, 117, 278)$, а также моды с симметрией $B_2(61/63, 115/126, 301/307)$ и $E(63/63, 88/88, 123/125, 125/127, 277/286, 342/347)$, расщепленные на поперечные (TO) и продольные (LO) составляющие (TO/LO).

Вычислены значения (ГПа): упругих констант $C_{11}=74.3$, $C_{12}=32.2$, $C_{13}=19.6$, $C_{33}=24.3$, $C_{44}=8.7$ и $C_{66}=7.7$, а также модуль Юнга $E=35.9$, модуль всестороннего сжатия $B=29.4$, модуль сдвига $G=13.8$ и безразмерный коэффициент Пуассона $\nu=0.297$.

На основе этих данных можно оценить микротвердость кристалла $RbInS_2$, которая составляет всего порядка 2 ГПа, следовательно, он должен быть пластичным кристаллом и это согласуется с величиной коэффициента Пуассона $\nu=0.297 > 0.26$ и отношением $B/G=0.47 \leq 1.75$. Параметр Грюнайзена $\gamma_G=3(1+\nu)/2(2-3\nu)=1.75$ и температура Дебая $\theta_D=571$ К.

Наличие спектра колебательных частот и упругих постоянных подтверждают стабильность и устойчивость кристалла $RbInS_2$ в моделируемой структуре халькопирита, в случае его успешного синтеза.

Литература

1. Балабанов, П. И. Культурологический и деятельностный аспекты социокультурного проектирования / П. И. Балабанов, О. Г. Басалаева // Вестник Кемеровского государственного университета культуры и искусств. – 2019. – № 48. – С. 38-42.

2. Басалаев, Ю. М. Первопринципное моделирование электронного строения кристаллов MCN_2 ($M = Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg$) / Ю. М. Басалаев, О. Г. Басалаева, А. В. Сидорова // Журнал структурной химии. – 2020. – Т. 61, № 3. – С. 361-367.

3. Басалаев, Ю. М. Электронная структура гипотетических кристаллов IV-IV-IV₂ с решеткой халькопирита / Ю. М. Басалаев, А. С. Поплавной // Известия вузов. Физика. – 2009. – Т. 52, № 9. – С. 93-94.

4. Басалаева, О. Г. Социально-философские аспекты взаимосвязи информационной и культурной картин мира: специальность 09.00.11 «Социальная философия»: дисс. на соискание ученой степени кандидата философских наук / О. Г. Басалаева. – Кемерово, 2012. – 199 с.

5. Генезис энергетических зон из подрешеточных состояний в оксидах и сульфидах щелочно-земельных металлов / Ю. М. Басалаев, Ю. Н. Журавлев, А. В. Кособуцкий, А. С. Поплавной // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 826-829.

6. Hörig, W., Neumann, H., &Kühn, G. (1984). The Fundamental Absorption Edge of LiInSe₂. Physica Status Solidi (b), 121(1), K55–K58.

7. Huang, F. Q., Deng, B., Ellis, D. E., &Ibers, J. A. Preparation, structures, and band gaps of RbInS₂ and RbInSe₂ // Journal of Solid State Chemistry – 2005, V.178, N6, P. 2128-2132.

8. Kosobutsky, A. V. Electronic band structure of LiInSe₂: A first-principles study using the Tran-Blaha density functional and GW approximation / A. V. Kosobutsky, Y. M. Basalaev // Solid State Communications. – 2014. – Vol. 199. – P. 17-21.

9. CRYSTAL17 User'sManual. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.crystal.unito.it/index.php> (дата обращения 17.03.2024)