

Зонно-энергетическая структура кристаллов LiNH_4SO_4

© М.Я. Рудиш, В.И. Стадник, Р.С. Брезвин, П.А. Щепанский

Львовский национальный университет им. И. Франко,
Львов, Украина

E-mail: rudysh.myron@gmail.com, vasylstadnyk@ukr.net

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2014 г.
В окончательной редакции 9 июля 2014 г.)

В рамках теории функционала электронной плотности установлено генетическое происхождение и рассчитаны зонно-энергетическая структура, а также полная и парциальная плотности электронных состояний кристаллов LiNH_4SO_4 . Определены координаты атомов водорода в группах, уточнены позиции атомов в кристаллической решетке, а также параметры решетки. Установлено, что ширина запрещенной зоны кристаллов LiNH_4SO_4 составляет 5.32 eV.

1. Введение

Среди большого количества разных материалов значительное внимание уделяют кристаллам типа $AB\text{SO}_4$, которые являются подгруппой кристаллов группы A_2BX_4 . В настоящее время исследованы оптико-электронные свойства таких кристаллов: K_2SO_4 , RbKSO_4 , Rb_2SO_4 , LiKSO_4 , RbNH_4SO_4 и LiRbSO_4 , которые имеют изотропную точку в широком температурном и спектральном диапазонах, претерпевают фазовые переходы (ФП) разной природы, в том числе в соразмерно и несооразмерно модулированные фазы с сегнетоэлектрическими, сегнетоэластическими, суперионными и другими свойствами [1,2].

Для лучшего понимания всех процессов и явлений необходимо иметь полную информацию о кристаллической структуре материалов, а также о ее изменениях под влиянием внешних полей. Большое значение имеют сведения о зонно-энергетической структуре, с которой могут быть связаны те или иные свойства. Интересными также являются исследования влияния катионного замещения ряда изоморфных кристаллов на их свойства.

Настоящая работа посвящена расчету зонно-энергетической структуры кристаллов литий-аммоний сульфата LiNH_4SO_4 (ЛАС). Во время наших исследований для кристалла ЛАС данные сведения отсутствовали, поэтому нами проведены теоретические расчеты зонно-энергетической структуры кристалла LiNH_4SO_4 из первых принципов (*ab initio*).

Ранее исследовались дисперсионные зависимости показателей преломления $n_i(\lambda)$ и двулучепреломления $\Delta n_i(\lambda)$ кристаллов ЛАС α -модификации. Обнаружено пересечение кривых $n_x(\lambda)$ и $n_z(\lambda)$, что свидетельствует о наличии изотропной точки ($\Delta n_y = 0$) в данном кристалле, которая при комнатной температуре находится на длине волны $\lambda_0 \approx 683$ nm [3].

Кристаллы ЛАС являются классическими ферроиками и могут существовать в двух модификациях [4,5]. Для β -модификации кристалла ЛАС характерным является псевдогексагональная тридимитоподобная структура, ко-

торая состоит из тетраэдров SO_4 и LiO_4 , соединенных вершинами и создающих шестичленные кольца, перпендикулярные оси Z . Половина тетраэдров повернута вершинами вниз, а другая — вверх, где они соединены со следующим слоем тетраэдров. В образованных полостях находится аммонийная группа. При комнатной температуре элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a = 5.280$ Å, $b = 9.140$ Å, $c = 8.786$ Å [6]. Структура кристалла ЛАС β -модификации при комнатной температуре показана на рис. 1.

Кристаллы ЛАС α -модификации отличаются от β -модификации тем, что тетраэдры SO_4 и LiO_4 в Z -направлении могут иметь не только общие вершины, но и общие ребра. Соседние слои взаимодействуют через водородные связи с атомами азота аммонийных групп, образуя слоистую структуру с орторомбической пространственной группой симметрии $Pca2_1$ и параметрами решетки ($T = 298$ K) $a = 10.196$ Å, $b = 4.991$ Å, $c = 17.100$ Å, $V = 870.2$ Å³, $Z = 8$ [7]. В обычных условиях наблюдается сосуществование нескольких политипов, которые различаются величиной параметра c : $c_1 = c$, $c_2 = 2c$ и $c_3 = 3c$ [8]. Кристаллы α -модификации образуются, когда их выращивают при комнатных или более низких температурах, а β -модификации — при температурах выше 30°C, при температуре 20°C равновероятным является рост кристаллов как α -, так и β -модификации [9].

Известно, что кристаллы ЛАС β -модификации в процессе охлаждения претерпевают последовательность изменений кристаллической структуры при температурах $T_i = 460, 284$ и 27 K

$$Pm\bar{c}n(c = c_0)(G_0) \leftrightarrow P_1^2cn(c = c_0)(G_1) \\ \leftrightarrow \frac{P2_1}{c11(c = 2c_0)}(G_2) \leftrightarrow C1c1(c = 2c_0)(G_3). \quad (1)$$

Структура фазы $G_1 = P_1^2cn(Z = 4)$ кристалла ЛАС при комнатной температуре является одним из возможных вариантов упорядочения тетраэдрических (T) групп относительно поворотов вокруг псевдогексагональной оси c . Данная фаза является сегнетоэлектрической с

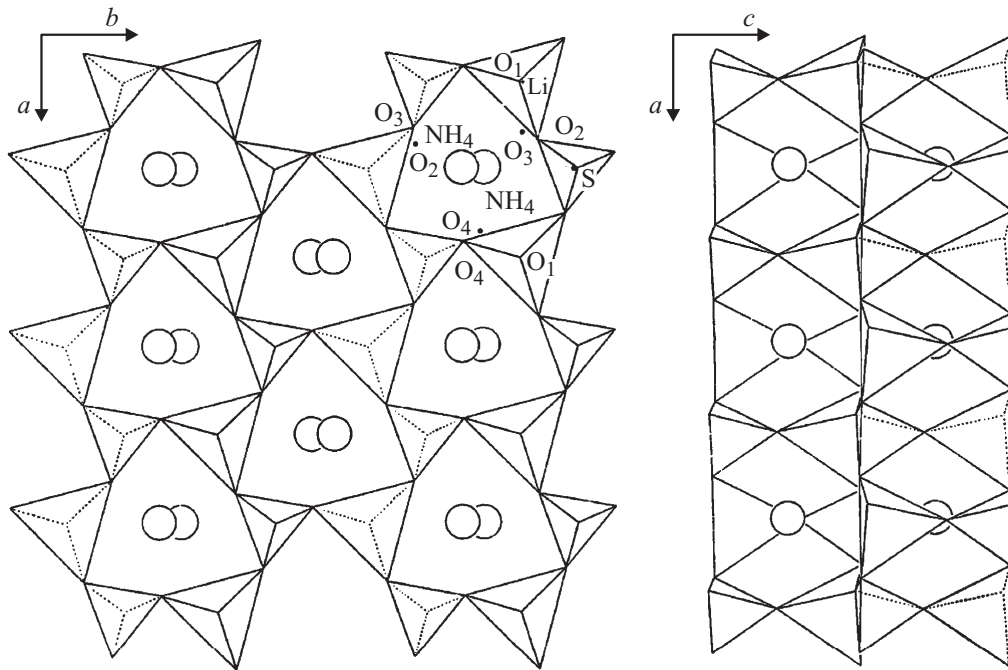


Рис. 1. Схематическое изображение структуры кристалла ЛАС β -модификации при комнатной температуре в плоскостях ab и ac .

большой величиной спонтанной поляризации. Выше температуры 460 К кристалл ЛАС имеет структуру $G_0 = Pmcn$, $Z = 4$. ФП при температуре $T_1 = 460$ К является переходом первого рода со скачком поляризации $\Delta P_c \approx 2 \cdot 10^3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. При температуре 284 К имеет место ФП $G_1 \rightarrow G_2$ (симметрия фазы $G_2 = P2_1/c11$) в сегнетоэластическую фазу [10,11], а при дальнейшем охлаждении до 27 К наблюдается переход в низкотемпературную фазу $G_3 (C1c1)$.

2. Методика расчета

Расчеты зонной структуры кристалла ЛАС проводились самосогласованно, в приближении функционала локальной плотности (DFT) с использованием пакета CASTEP (Cambridge serial total energy package) [12]. Электронные энергии и плотности определены с помощью уравнений Кона-Шема [13,14]. В методе использовалась обобщенная градиентная аппроксимация (generalized gradient approximation — GGA) с параметризацией Пердю-Берке-Эрнзерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof — PBE) для обменных и корреляционных эффектов [15] с ультрамягкими псевдопотенциалами [16,17].

Алгоритм генерации ультрамягких псевдопотенциалов гарантирует хорошие свойства рассеяния в заранее определенном диапазоне энергий, а также дает возможность дополнительно рассматривать „неглубокие“ остовные состояния как валентные, что в сумме обеспечивает высокую точность и переносимость потенциалов. Для представления этих псевдопотенциалов требуется

меньший базис плоских волн, чем в случае нормосохраняющих псевдопотенциалов, что существенно сокращает время машинных расчетов.

Перед расчетом электронных характеристик, таких как полная электронная энергия E и плотность электронных состояний, проведена оптимизация (релаксация) позиций атомов и параметров кристаллической решетки. Сделано предположение, что сходимость релаксационной процедуры имеет место, когда величины сил, действующих на атомы, меньше $5 \cdot 10^{-2} \text{eV}/\text{\AA}$, а объемное напряжение — меньше 0.1 ГПа. Зонная структура кристалла была рассчитана для 35 k -точек зоны Бриллюэна, что вполне достаточно для элементарной ячейки кристалла ЛАС ($V = 870.2 \text{\AA}^3$). Расчеты выполнены в базисе 4136 плоских волн (предельная кинетическая энергия $E_{\text{cut}} = \frac{1}{2} G_{\text{max}}^2 = 300 \text{eV}$). Для определения самосогласованного потенциала проведено 12 итерационных циклов.

3. Результаты и их обсуждение

Для расчета зонно-энергетической структуры кристаллов LiNH_4SO_4 из первых принципов исходными данными были экспериментальные результаты рентгеноструктурного анализа [18]. Поскольку атом водорода в данной структуре является пространственно разупорядоченным, автору [18] не удалось определить его точное положение. Для определения координат атомов водорода в тетраэдрах NH_4 при фиксированных положениях всех других атомов нами была найдена такая конфигурация координат, при которой полная энергия ячейки ми-

Таблица 1. Координаты атомов и расстояние от начального положения атома до его положения после оптимизации кристалла LiNH_4SO_4

Атом	Номер атома	Экспериментальные координаты [17]			Оптимизированные координаты			$D, \text{Å}$
		x/a	y/b	z/c	X/a	Y/b	Z/c	
Li	1	0.00847	0.41171	0.32342	0.00521	0.41418	0.32309	0.00410
Li	2	0.50847	-0.41170	-0.32340	0.50521	-0.41420	-0.32310	0.00410
Li	3	0.00847	0.08829	0.82342	0.00521	0.08583	0.82309	0.00410
Li	4	0.50847	0.91171	0.17659	0.50521	0.91418	0.17691	0.00410
H	1	-	-	-	1.40633	0.15630	0.40541	-
H	2	-	-	-	0.96056	0.84952	0.40124	-
H	3	-	-	-	1.17690	0.76982	0.52415	-
H	4	-	-	-	0.89375	0.68906	0.48939	-
H	5	-	-	-	1.90633	-0.15630	-0.40540	-
H	6	-	-	-	1.46056	-0.84950	-0.40120	-
H	7	-	-	-	1.67690	-0.76980	-0.52420	-
H	8	-	-	-	1.39375	-0.68910	-0.48940	-
H	9	-	-	-	1.40633	0.34370	0.90541	-
H	10	-	-	-	0.96056	-0.34950	0.90124	-
H	11	-	-	-	1.17690	-0.26980	1.02415	-
H	12	-	-	-	0.89375	-0.18910	0.98939	-
H	13	-	-	-	1.90633	0.65630	0.09459	-
H	14	-	-	-	1.46056	1.34952	0.09876	-
H	15	-	-	-	1.67690	1.26982	-0.02420	-
H	16	-	-	-	1.39375	1.18906	0.01061	-
N	1	0.49123	0.21378	0.49998	0.48671	0.21204	0.49852	0.00505
N	2	0.99123	-0.21380	-0.50000	0.98671	-0.21200	-0.49850	0.00505
N	3	0.49123	0.28622	0.99998	0.48671	0.28796	0.99852	0.00505
N	4	0.99123	0.71378	0.000023	0.98671	0.71204	0.00148	0.00505
O	1	0.00033	0.09611	0.03847	-0.00840	0.10277	0.03952	0.01106
O	2	0.33232	0.46318	0.24970	0.34922	0.45103	0.24691	0.02100
O	3	0.25852	0.05378	0.25660	0.27503	0.05937	0.25728	0.01744
O	4	0.90592	0.21918	0.27051	0.90043	0.21792	0.28442	0.01500
O	5	0.50033	-0.09610	-0.03850	0.49155	-0.10280	-0.03950	0.01106
O	6	0.83232	-0.46320	-0.24970	0.84922	-0.45100	-0.24690	0.02100
O	7	0.75852	-0.05380	-0.25660	0.77503	-0.05940	-0.25730	0.01744
O	8	1.40592	-0.21920	-0.27050	1.40043	-0.21790	-0.28440	0.01500
O	9	0.00033	0.40389	0.53847	-0.00840	0.39723	0.53952	0.01106
O	10	0.33232	0.03682	0.74970	0.34922	0.04897	0.74691	0.02100
O	11	0.25852	0.44622	0.75660	0.27503	0.44063	0.75728	0.01744
O	12	0.90592	0.28082	0.77051	0.90043	0.28208	0.78442	0.01500
O	13	0.50033	0.59611	0.46153	0.49155	0.60277	0.46048	0.01106
O	14	0.83232	0.96318	0.25030	0.84922	0.95103	0.25309	0.02100
O	15	0.75852	0.55378	0.24340	0.77503	0.55937	0.24272	0.01744
O	16	1.40592	0.71918	0.22949	1.40043	0.71792	0.21558	0.01500
S	1	0.00000	0.08362	0.20302	0.00290	0.08421	0.20831	0.00605
S	2	0.50000	-0.08360	-0.20300	0.50290	-0.08420	-0.20830	0.00605
S	3	0.00000	0.41638	0.70302	0.00290	0.41579	0.70831	0.00605
S	4	0.50000	0.58362	0.29698	0.50290	0.58421	0.29169	0.00605

нимальна. После этого проведена релаксация позиций ионов на основе рассчитанных атомных сил. Координаты атомов, расстояние D от начального положения атома до его положения после оптимизации, а также параметры решетки приведены в табл. 1 и 2, а пространственное распределение атомов изображено на рис. 2.

Расчет зонной структуры кристалла LiNH_4SO_4 проведен в направлениях зоны Бриллюэна $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow T \rightarrow Y \rightarrow S \rightarrow X \rightarrow U \rightarrow R$ (рис. 3).

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки кристаллов LiNH_4SO_4

Параметр	Эксперимент [17]	Расчет
$a, \text{Å}$	5.280220	5.186978
$b, \text{Å}$	9.140770	9.000021
$c, \text{Å}$	8.786600	8.678499
$V, \text{Å}^3$	424.0876	405.1340

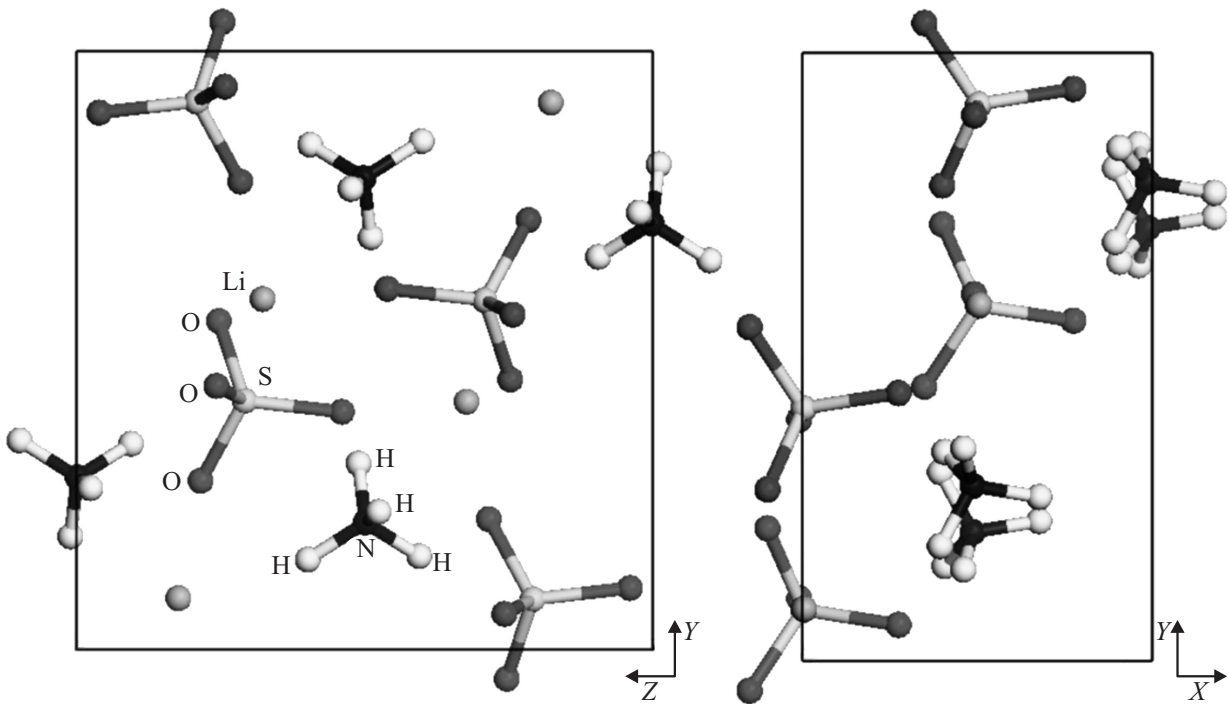


Рис. 2. Проекция структуры кристалла ЛАС β -модификации на плоскости XY и YZ .

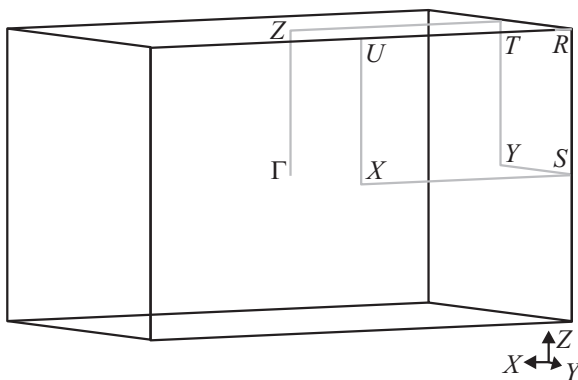


Рис. 3. Структура зоны Бриллюэна кристалла LiNH_4SO_4 .

Результаты расчета дисперсионной зависимости $E(k)$ энергетических уровней кристалла $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ представлены вдоль высокосимметричных линий зоны Бриллюэна (рис. 4). В общем две зоны, создающие запрещенную зону, характеризуются относительно слабой дисперсией в k -пространстве. Исключением являются линии, направленные к центру зоны Бриллюэна — точке Γ .

Валентный комплекс монокристаллов LiNH_4SO_4 состоит из отдельных узких связок зон, разделенных запрещенными промежутками. Вершина валентной зоны, энергию которой принимают за 0 eV , локализована в точке Γ . Дно зоны проводимости также находится в точке Γ ($E = 5.32\text{ eV}$). Полученные результаты дают возможность предположить, что край фундаментального

поглощения кристалла $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ может быть связан с прямыми переходами, энергия которых составляет 5.32 eV . Однако, принимая во внимание результаты, полученные с применением метода DFT для других изоморфных кристаллов ($E_g^{\text{theor}} < E_g^{\text{exp}}$), можно ожидать, что найденное нами значение E_g является несколько заниженным (примерно на 1 eV).

На рис. 5 представлена полная плотность электронных состояний кристалла $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$. Расшифровка вкладов всех составляющих элементов отображена на рис. 6. Видно, что область плотности состояний возле

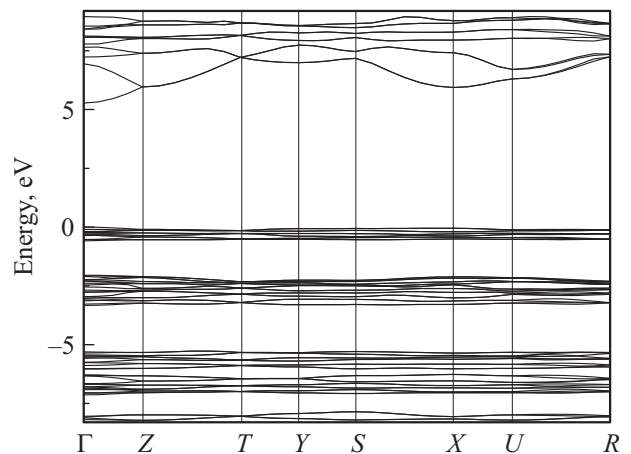


Рис. 4. Зонно-энергетическая структура монокристаллов $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ ($\Gamma[000]$, $Z[00\frac{1}{2}]$, $T[-\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, $Y[-\frac{1}{2}00]$, $S[-\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$, $X[0\frac{1}{2}0]$, $U[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, $R[-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$).

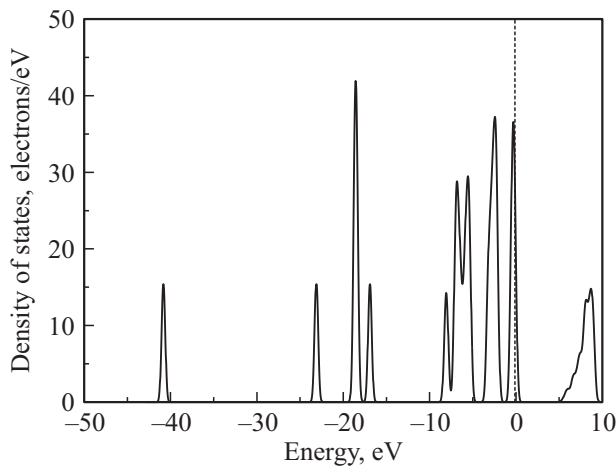


Рис. 5. Распределение полной плотности электронных состояний.

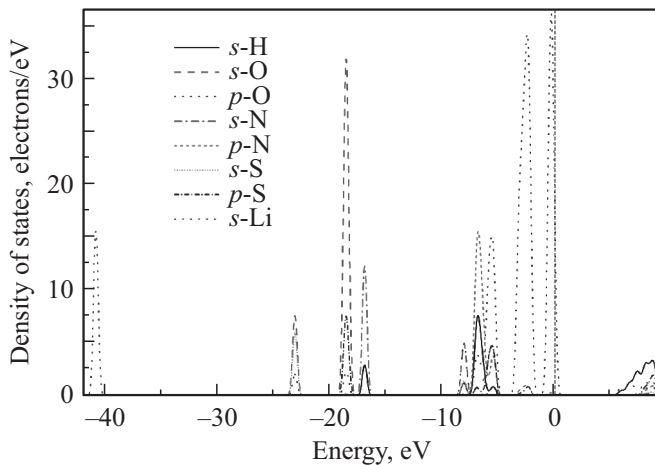


Рис. 6. Распределение парциальных вкладов отдельных орбиталей в зонную структуру.

отметки -41 eV по шкале энергии связи формируется связанными s -состояниями лития. Возле отметки -23 eV уровни заполнены в основном p - и s -состояниями кислорода, а также s -состояниями серы. Валентные зоны между энергиями -17.5 и -19 eV в основном сформированы s - и p -состояниями кислорода и s -состояниями азота. Незначительный вклад в данном интервале также привносят s -состояния водорода и p - и s -состояния серы. Основной вклад в валентную зону, которая находится в пределах $-8.5-0$ eV, вносят s - и p -состояния кислорода, s - и p -состояния серы, а также p -состояния азота и s -состояния водорода.

Также установлено, что вершина валентной зоны образована связующими p -орбиталями серы и кислорода. Дно зоны проводимости сформировано в основном s -состояниями лития и водорода, а также p -состояниями серы, гибридами с p -состояниями кислорода. Таким образом, фундаментальное оптическое поглоще-

ние обусловлено в основном внутрианионными переходами.

Следует отметить, что кристаллы β -LiNH₄SO₄ имеют зонную структуру, подобную структурам других изоморфных кристаллов типа ABSO₄. Так, для кристаллов RbKSO₄ ширина запрещенной зоны составляет 5.51 eV [19], а для LiRbSO₄ и K₂SO₄ $E_g = 5.20$ eV [20,21]. Все уровни в валентной зоне имеют относительно малую дисперсию $E(k)$, а самые низкие уровни в зоне проводимости характеризуются наибольшей дисперсией $E(k)$. Это можно рассматривать как характерную черту кристаллов, которые имеют тетраэдрический кислородный комплекс SO₄ и обладают высокой степенью межатомных ковалентных связей в данных комплексах. Общей чертой зонной структуры данной группы кристаллов является также то, что самый верхний уровень зоны проводимости является наиболее гибридным.

4. Заключение

Впервые рассчитана зонно-энергетическая структура кристаллов LiNH₄SO₄ в приближении функционала локальной плотности. Определены координаты атомов водорода в NH₄-группах. Уточнены позиции атомов в кристаллической решетке, а также параметры решетки. Рассчитаны полная и парциальная плотности электронных состояний для данного кристалла. Установлено, что ширина запрещенной зоны составляет 5.32 eV. Проанализированы дисперсия энергетических уровней и вклад парциальных составляющих в полную плотность электронных состояний, а также характер дисперсии энергетических кривых и генезис полос электронной плотности состояний.

Список литературы

- [1] В. Стадник, В. Габа. Рефрактометрия диэлектрических кристаллов с несоразмерными фазами. Лига-Пресс, Львов (2010). 348 с.
- [2] В.И. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин. Электронная поляризуемость ферроиков. Изд-во Львов. нац. ун-та им. И. Франко, Львов (2013). 392 с.
- [3] В.И. Стадник, Р.С. Брезвин, П.В. Савчук. Опт. и спектр. **113**, 3, 321 (2012).
- [4] A. Scacchi. Atti Accad. Napoli. **3**, 57 (1868).
- [5] M.G. Wyrouboff. Bull. Soc. Min. France **3**, 198 (1880).
- [6] M. Polomska. Phase Trans. **74**, 409 (2001).
- [7] A. Pietraszko, K. Lukaszewicz. Pol. J. Chem. **66**, 2057 (1992).
- [8] P.E. Tomaszewski. Solid State Commun. **81**, 4, 333 (1992).
- [9] С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёров. ФТТ **45**, 8, 1497 (2003).
- [10] А.И. Круглик, М.А. Симонов, К.С. Александров. Кристаллография **23**, 494 (1978).
- [11] K. Itoh, H. Ishikura, E. Nakamura. Acta Cryst. B **37**, 664 (1981).
- [12] <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html>

- [13] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 864 (1965).
- [14] W. Kohn, W. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [15] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [16] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [17] P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] W.A. Dollase. *Acta Cryst. B* **25**, 2298 (1969).
- [19] O.V. Bovgyra, V.Yo. Stadnyk, A.V. Franiv, M.R. Tuzyak, O.Z. Chyzh. *Cond. Matter Phys.* **10**, 1, 39 (2007).
- [20] B. Andriyevsky, M. Jaskólskia, V.Y. Stadnyk, M.O. Romanyuk, Z.O. Kashuba, M.M. Romanyuk. *Comp. Mater. Sci.* **79**, 442 (2013).
- [21] O.B. Бовгира, В.И. Стадник, О.З. Чиж. *ФТТ* **48**, 7, 1200 (2006).