

Расчет зонной структуры и оптических свойств кристаллов ГАСГ

© Б.В. Андриевский¹, Н.А. Романюк², Н.Н. Романюк³, О.Я. Мицишин⁴, М. Яскульский¹, В.И. Стадник²

¹ Кошалинский технологический университет,
Кошалин, Польша

² Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
Львов, Украина

³ Национальный университет „Львовская политехника“,
Львов, Украина

⁴ Львовская государственная финансовая академия,
Львов, Украина

E-mail: bohdan.andrievskyy@tu.koszalin.pl, vasylstadnyk@ukr.net

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2011 г.)

В окончательной редакции 20 января 2012 г.)

В рамках теории функционала электронной плотности установлено генетическое происхождение и рассчитаны спектральные зависимости плотности электронных состояний, энергия электронов и оптические функции $\epsilon_1(\hbar\omega)$ и $\epsilon_2(\hbar\omega)$ сегнетоэлектрического кристалла гуанидин алюминий сульфата гексагидрата. Установлена слабая зависимость энергии электронов верхних валентных зон от волнового вектора, рассчитаны ширина запрещенной зоны ($E_g \sim 5.44$ eV) и показатели преломления, согласующиеся с экспериментальными результатами. Установлена сильная анизотропия спектральной полосы $\epsilon_2(\hbar\omega)$ в области 6 eV, которая формируется главным образом p -состояниями углерода ($\sim 60\%$) и азота ($\sim 40\%$) из группы $C(NH_2)_3$.

1. Введение

Сегнетоэлектрические свойства кристалла гуанидин алюминий сульфата гексагидрата (ГАСГ), $[C(NH_2)_3Al(SO_4)_2(H_2O)_6]$, который при комнатной температуре принадлежит к тригональной пространственной группе симметрии $P31m$, открыты Холденом [1]. Выше температуры 373 К кристалл дегидратируется, а в районе 475 К разлагается, не переходя в более высокую симметричную фазу. Это один из немногих примеров, когда кристалл с водородными связями имеет столь высокую температуру Кюри [2,3]. Гипотетический фазовый переход (ФП) в фазу с высшей симметрией, отвечающей пространственной группе симметрии $P-62m$ можно рассматривать как несобственный [4,5].

Спонтанная поляризация кристалла ГАСГ направлена вдоль оси высшего порядка, совпадающего с его оптической осью Z . Кристалл ГАСГ разбивается на оптически не различимые домены, обнаруженные электролюминесцентным методом [6].

В дальнейшем на основании кристаллографических исследований [7] предположена [8] возможность существования в ГАСГ сегнетоэлектрических „псевдодоменов“, являющихся непрерывными областями кристалла с одинаковым направлением спонтанной поляризации, разделенными псевдодоменными стенками.

Одной из особенностей ГАСГ является относительная жесткость ионов $C(NH_2)_3^{3+}$ и SO_4^{2-} и необычно низкая спонтанная поляризация $P_c = 3.5 \cdot 10^{-3}$ C/m² [1], которая возрастает под действием гидростатического давления и при охлаждении образца. Кристалл ГАСГ характеризуется высокой анизотропией коэффициента температурного расширения ($\alpha_z \approx 9\alpha_x$), низкой диэлек-

трической проницаемостью $\epsilon_x = 5$ на низких частотах ($\sim 10^3$ Hz) и слабой ее анизотропией $\epsilon_z \approx 1.2\epsilon_x$ [2]. Упомянутое высокое значение коэффициента α_z свидетельствует об относительно слабых междоменных взаимодействиях вдоль оси Z кристалла ГАСГ и согласуется с наличием плоскостей спайности, нормальных к этой оси. Последнее свойство кристаллов ГАСГ дало возможность провести ряд исследований их доменной структуры [9–12] с помощью сканирующей электронной микроскопии на поверхности скола.

Оптические свойства кристаллов ГАСГ исследованы в далекой инфракрасной [13], видимой и ультрафиолетовой областях спектра [14]. Оптическая ширина запрещенной зоны оценена как $E_g \approx 5.64$ eV, показатели преломления в области прозрачности для желтой линии натрия при комнатной температуре равны $n_0^D = 1.531$, $n_e^D = 1.442$, что отвечает двупреломлению $\Delta n = 0.089$. Генерация второй гармоники на кристаллах ГАСГ исследована в [15]. Эффективность преобразования оказалась в 30 раз меньше, чем у кристалла дигидрофосфата калия.

Сведения об электронной зонной структуре и оптических свойствах кристаллов ГАСГ при возбуждении валентных электронов фотонами с энергией $\hbar\omega > 5$ eV отсутствуют. Такие данные могли бы, однако, быть полезными для возможного объяснения недостижимости в твердом состоянии кристалла температуры перехода в параэлектрическую фазу, а также очень высокой оптической анизотропии ГАСГ.

Настоящая работа посвящена получению из первых принципов с помощью теории функционала электронной плотности зонной структуры, плотности электронных состояний и связанных с ними оптических свойствах кристаллов ГАСГ (первое сообщение — в [16]). По-

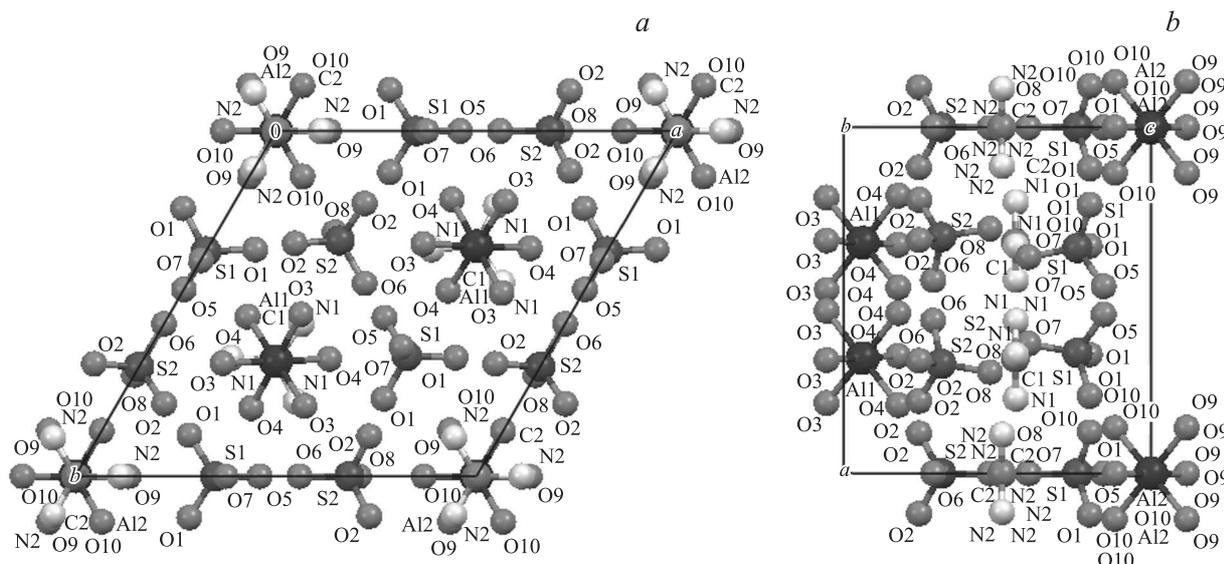


Рис. 1. Проекция структуры кристаллов ГАСГ (атомы водорода не показаны) на плоскости, нормальные осям c (а) и b (б).

лученные данные необходимы для изучения специфики межатомных связей, происхождения спонтанной поляризации, а также могут найти практическое применение, например, при разработке компенсатора оптической разности фаз с использованием кристалла ГАСГ.

2. Методика расчета

Зонно-энергетическая структура и связанные с ней оптические свойства кристаллов ГАСГ в пространственной группе симметрии $P31m$ были изучены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета VASP [17]. Электрон-ионное взаимодействие рассчитано в формализме присоединенных плоских волн (ППВ) с граничной кинетической энергией плоских волн 400 eV [17,18]. Для описания обменного и корреляционного членов в функционале электрон-электронного взаимодействия использовано аппроксимацию обобщенного градиента с параметризацией Пердью–Берке–Эрнзерхофа (ПБЭ). Использованные значения граничной энергии и типы функционалов для описания обменно-корреляционного взаимодействия указаны в соответствующих псевдопотенциалах PAW_PBE пакета VASP для составляющих атомов. Для суммирования в k -пространстве использовали сетку из 40 k -точек, которой вполне достаточно для относительно большой элементарной ячейки кристалла ГАСГ ($V_k = 1234 \text{ \AA}^3$). Расчеты главных свойств кристаллов ГАСГ были выполнены для оптимизированной кристаллической структуры. Параметры элементарной ячейки кристаллов ГАСГ и координаты атомов, необходимые для расчетов из первых принципов, взяты из [19].

3. Результаты и обсуждение

Поскольку фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах ГАСГ и их свойства определяются преимущественно водородными межатомными связями, анализ соответственных длин связей в кристаллической структуре может быть полезным для объяснения некоторых свойств, с ними связанных.

Элементарная ячейка кристалла ГАСГ содержит три молекулы $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$. Ее параметры равны $a = b = 11.738(2)$ и $c = 8.951(2) \text{ \AA}$. Длины коротких водородных связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ находятся в диапазоне 0.98–0.99 \AA , а длинных — в диапазоне 1.65–1.69 \AA . Соответствующие части водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ имеют длины, близкие к 0.88 \AA и 2.2 \AA [19]. Сравнение этих двух типов водородных связей наводит на мысль, что связи $\text{O}\dots\text{O}$ водородных связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ являются более сильными, чем связи $\text{N}\dots\text{H}$ водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$. Эти две связи, вероятно, играют важную роль при взаимодействии между главными компонентами молекулы $\text{C}(\text{NH}_2)_3$, SO_4 и H_2O , характеризующимися сильными ковалентными внутренними связями. Взаимодействие связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ между группами SO_4 и H_2O , вероятно, играют важную роль в процессах термического разложения кристаллов ГАСГ в области 475 К. Принимая во внимание эти данные, можно прийти к выводу, что плоскости спайности кристалла ГАСГ, нормальные к направлению $[0001]$, находятся между плоскостями, в которых расположены соседние группы $\text{C}(\text{NH}_2)_3$ и SO_4 (рис. 1, б). Другими словами, плоскости спайности могут связываться с разрывом водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$.

Как и ожидалось, дисперсия электронной энергии $E(k)$ сравнительно мала, что обусловлено достаточно малой плотностью кристалла ($\rho \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$). Получен-

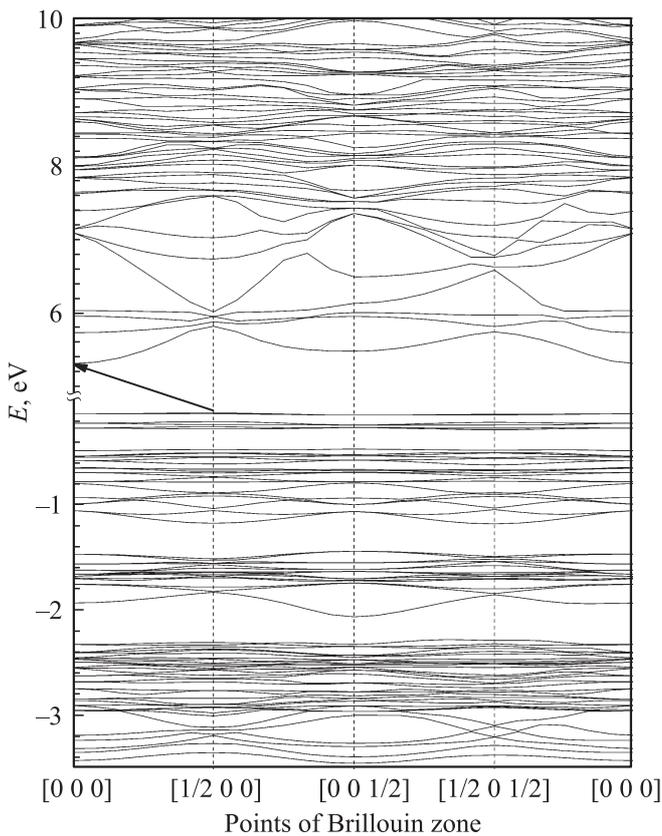


Рис. 2. Зависимость энергии электрона $E(k)$ от волнового вектора кристалла ГАСГ между точками зоны Бриллюэна $\Gamma[000]-X[1/200]-Z[001/2]-T[1/201/2]-\Gamma[000]$ (в увеличенном масштабе энергий).

ное значение ширины запрещенной зоны (валентная зона–зона проводимости) $E_g = 5.44$ eV (рис. 2) оказалось близким к известному [15]. Верхняя часть валентных зон в области энергий $-0.8-0$ eV плоская, что соответствует высоколокализованным электронным состояниям. Наибольшая дисперсия $E(k)$ имеет место в области энергий $6.0-7.5$ eV, соответствующей электронным состояниям зоны проводимости. Оптическая запрещенная зона E_g кристалла ГАСГ непрямая, соответствующая переходу $X \rightarrow \Gamma$ между пунктами зоны Бриллюэна (стрелка на рис. 2).

Верхнюю часть валентных зон в диапазоне энергий $-10-0$ eV можно разделить на девять групп относительно разделенных зон, изображенных на графиках плотности состояний (рис. 3–5). Первая узкая группа валентных зон ($-0.3-0$ eV) состоит из шести полос и формируется главным образом сильно локализованными p -состояниями азота ($\sim 75\%$) и кислорода ($\sim 25\%$) (рис. 4 и 5). Гибридные p -состояния, отвечающие этой группе зон, являются следствием связи между атомом азота из группы $C(NH_2)_3$ и кислородом из группы SO_4 (наименьшие расстояния N–O в кристалле ГАСГ близки к 3 \AA). Как уже упоминалось, эти химические связи слабы и, вероятно, ответственны за скалывание кристалла ГАСГ нормально к оси Z (рис. 1). Водородные

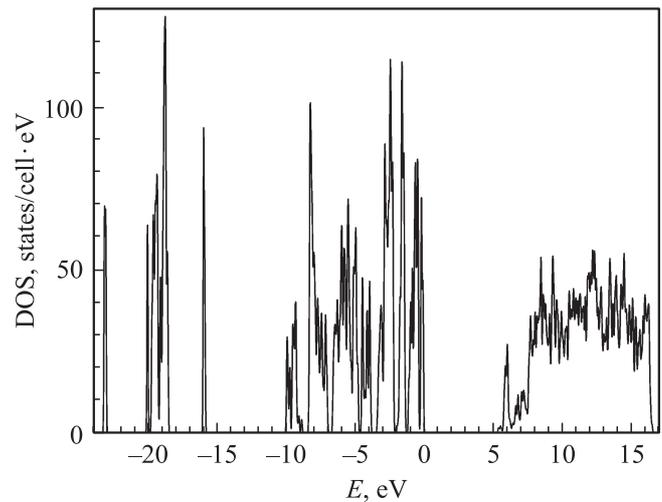


Рис. 3. Полная плотность состояний кристаллов ГАСГ.

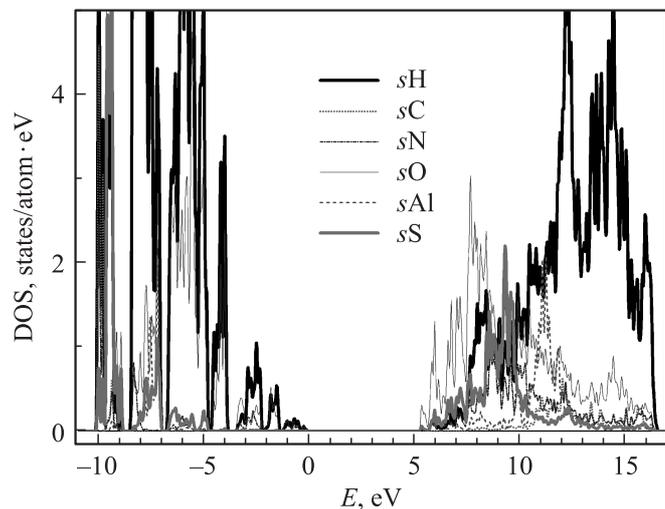


Рис. 4. Плотность s -состояний элементов кристаллов ГАСГ.

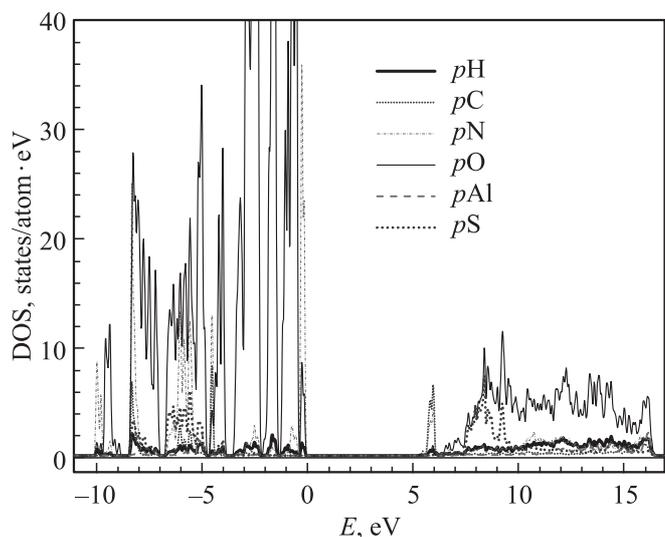


Рис. 5. Плотность p -состояний элементов кристаллов ГАСГ.

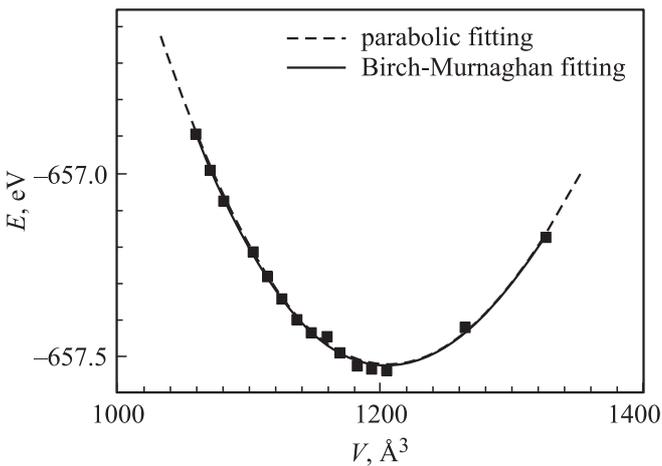


Рис. 6. Зависимость суммарной энергии электронов $E(V)$ от объема элементарной ячейки.

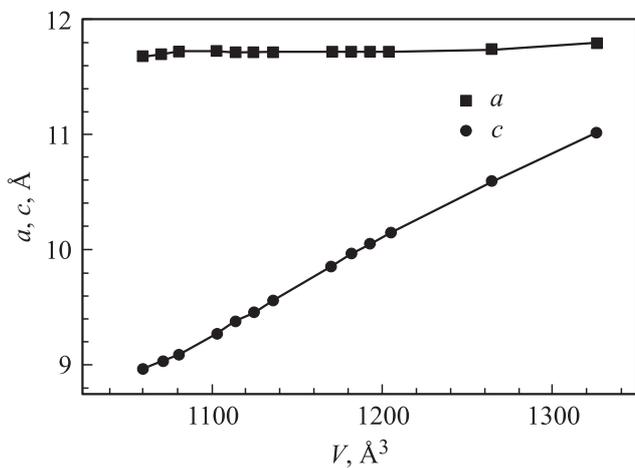


Рис. 7. Зависимость параметров элементарной ячейки a и c кристаллов ГАСГ от ее объема.

связи $O-H \dots O$ длиной $1.6-1.7 \text{ \AA}$ между группами SO_4 и H_2O , вероятно, более сильны, чем упомянутые выше связи между азотом и кислородом.

Следующие группы полос в диапазоне $-1.3 \dots -0.3 \text{ eV}$ образуются преимущественно локализованными p -состояниями кислорода ($\sim 95\%$) и атомами азота ($\sim 5\%$). Другие валентные зоны в диапазоне от -10 до 0 eV образуются преимущественно электронными P -состояниями кислорода. Первый узкий максимум плотности состояний зоны проводимости в области 6 eV формируется преимущественно p -состояниями углерода ($\sim 60\%$) и азота ($\sim 40\%$) из группы $C(NH_2)_3$ (рис. 4 и 5). Электронные p -состояния зоны проводимости кристаллов ГАСГ в значительной мере гибридинизованы. Здесь преимущественно смешиваются состояния кислорода, серы, водорода и азота. При этом p -состояния серы и кислорода преобладают в зоне проводимости в области энергии от 7.5 до 10 eV (рис. 5), что наводит на мысль, что из источником являются группы SO_4 .

Результаты полной оптимизации структуры кристалла ГАСГ при разных объемах элементарной ячейки показаны на рис. 6 в виде зависимости суммарной энергии электронов от объема элементарной ячейки $E(V)$. Аппроксимация этой зависимости с помощью параболической функции (1) и уравнения Бирча–Мурнагама (2) [20] дает близкие значения модуля объемной деформации $B_1 = -V \frac{d^2E}{dV^2} = 10.85 \text{ GPa}$, $B_2 = 10.5 \pm 0.2 \text{ GPa}$. Эти величины сравнительно малы, что в целом можно объяснить слабыми межатомными связями между основными структурными группами кристалла ГАСГ $C(NH_2)_3$, SO_4 и H_2O . Эти слабые связи проявляются в большом и сильно анизотропном термическом расширении кристалла, которое возникает вследствие релаксации размеров элементарной ячейки при разных объемах кристалла

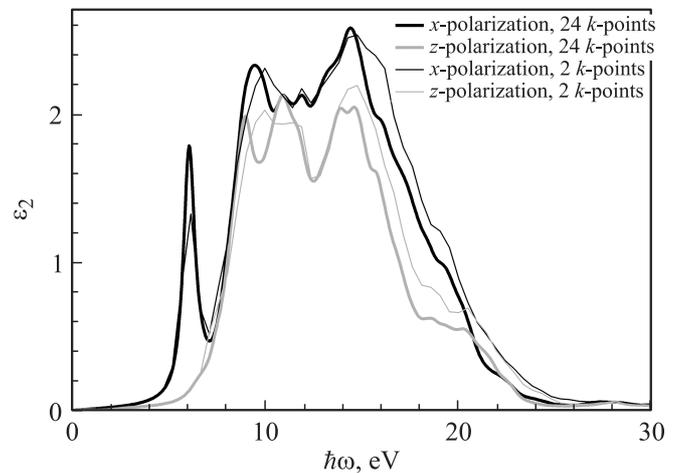


Рис. 8. Мнимая часть диэлектрической функции $\epsilon_2(\hbar\omega)$ кристаллов ГАСГ для света, поляризованного вдоль главных осей X и Z оптической индикатрисы для разных ячеек k -точек неприводимой части зоны Бриллюэна.

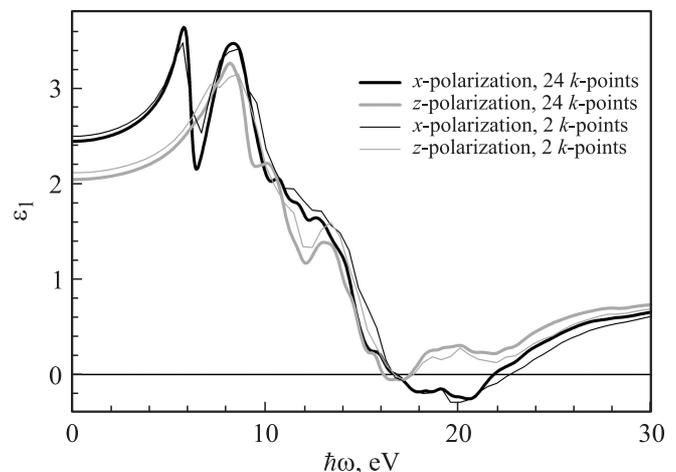


Рис. 9. Действительная часть диэлектрической функции $\epsilon_1(\hbar\omega)$ кристаллов ГАСГ для света, поляризованного вдоль главных осей X и Z оптической индикатрисы для разных ячеек k -точек неприводимой части зоны Бриллюэна.

(рис. 7). Наибольшее значение коэффициента линейного расширения наблюдается вдоль *c*-оси кристалла, что свидетельствует о наименьшей силе межатомных связей в этом направлении.

Рассчитанные значения относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\hbar\omega)$ кристалла ГАСГ в области фундаментального поглощения $\hbar\omega > 5 \text{ eV}$ имеют значительную анизотропию (рис. 8 и 9), что в целом согласуется с данными по двупреломлению кристалла ГАСГ в области прозрачности [14,15]. Понятно, что большое двупреломление кристаллов ГАСГ в области прозрачности (рис. 9) обусловлено преимущественно сильной анизотропией мнимой части относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\hbar\omega)$ в области фундаментального поглощения $\hbar\omega \in 5\text{--}7 \text{ eV}$ (рис. 8). Относительно малое различие значений относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\hbar\omega)$, отвечающих различным ячейкам сетки *k*-пространства (2 и 24 ячейки) указывает на относительно слабую дисперсию электронных зон $E(k)$ кристалла ГАСГ.

Четко видно, что максимум зависимости $\epsilon_2(\hbar\omega)$ при энергии фотонов $\hbar\omega = 6 \text{ eV}$ (рис. 8) обусловлен оптическими переходами между верхней группой валентной зоны и нижней группой зоны проводимости (рис. 3 и 5). Структура спектра $\epsilon_2(\hbar\omega)$ для $\hbar\omega \geq 9 \text{ eV}$ обусловлена оптическими переходами в состоянии зоны проводимости с энергией $\hbar\omega \geq 8 \text{ eV}$ (рис. 2 и 3). Значительная анизотропия $\epsilon_2(\hbar\omega)$ в области $\hbar\omega 6 \text{ eV}$, вероятно, обусловлена чисто пространственной поляризацией локализованных электронных орбиталей, отвечающих гибридным состояниям зоны проводимости (преимущественно С и N) при $E = 5 \text{ eV}$ (рис. 5). Это подтверждает ориентация С–N-связей в плоскости, нормальной к оси *c* кристалла (рис. 1).

Показатели преломления кристаллов ГАСГ, рассчитанные для энергии фотонов $\hbar\omega = 0$ ($[n(\hbar\omega = 0) = (\epsilon_1(\hbar\omega = 0))^{1/2}]$, $n_a = 1.563$ и $n_c = 1.431$) близки к экспериментальным значениям $n_0^D = 1.530$, $n_e^D = 1.437$, полученным с помощью рефрактометра типа ИРФ-23 [16] для желтой линии натрия $\lambda = 590 \text{ nm}$.

Имея рассчитанные зависимости показателя преломления от объема элементарной ячейки, на основе подхода, предложенного в [21–23], можно оценить электрическое диполь-дипольное взаимодействие в структуре кристалла ГАСГ. При таком подходе связь между рефракцией *R*, показателями преломления n_i и плотностью ρ можно представить в более общем виде

$$R = \frac{(n^2 - 1)M}{[1 + x(n^2 - 1)]^3 \rho}, \tag{1}$$

чем в известном уравнении Лорентц–Лоренца (или Клаузиуса–Мосотти)

$$R = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)\rho}, \tag{2}$$

которое описывает только кубические либо изотропные материалы.

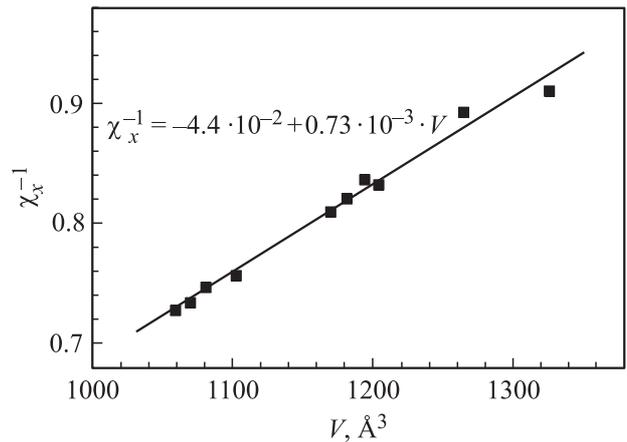


Рис. 10. Зависимость обратной восприимчивости χ^{-1} кристалла ГАСГ вдоль оси X оптической индикатрисы от объема элементарной ячейки.

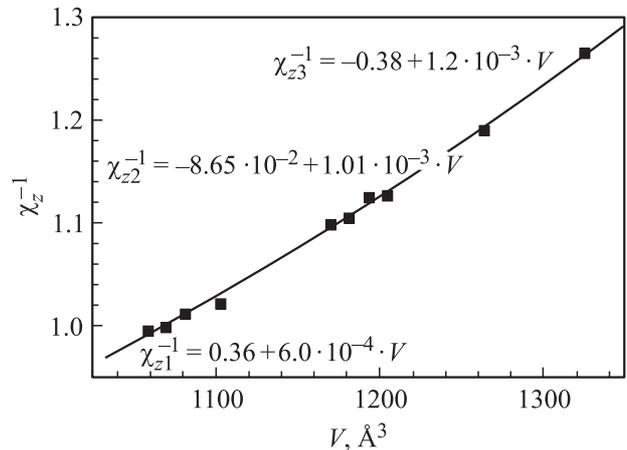


Рис. 11. Зависимость обратной восприимчивости χ^{-1} кристалла ГАСГ вдоль оси Z оптической индикатрисы от объема элементарной ячейки.

Если параметр *x* является константой, то согласно (1) зависимость обратной восприимчивости χ^{-1} ($\chi = n^2 - 1$) от объема должна быть линейной. Соответствующие зависимости $\chi^{-1}(V)$ для кристалла ГАСГ действительно оказались близкими к линейным (рис. 10 и 11) при условии, что параметры $x_a = 0.044$ и $x_c \approx 0.087$. Понятно, что уравнение (2) является частным случаем уравнения (1) при $x = 1/3$. Известно, что для воды, характеризующейся сильным диполь-дипольным взаимодействием значение параметра *x* близко к значению 1/3, в то время как для невзаимодействующих частиц, его значение равно нулю. Вот почему полученные для кристаллов ГАСГ значения параметров $x_a = 0.044$ и $x_c \approx 0.087$ говорят об относительно слабом диполь-дипольном взаимодействии в этом кристалле.

4. Выводы

С помощью теории функционала электронной плотности на основе первых принципов рассчитаны зонно-энергетическая структура и связанные с ней оптические свойства кристаллов ГАСГ.

Установлено, что ширина запрещенной зоны составляет $E_g = 5.44$ eV, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, известными из литературы. Переход зона–зона является переходом непрямого типа ($X \rightarrow \Gamma$). Верхние валентные зоны в диапазоне энергий $-0.3-0$ eV имеют относительно слабую зависимость энергии от волнового вектора $E(k)$, что соответствует высоколокализованным электронным p -состояниям азота ($\sim 75\%$) и кислорода ($\sim 25\%$). Среди валентных электронных состояний с энергиями в диапазоне $-5-0$ eV преобладают p -состояния кислорода. Первый узкий максимум функции плотности состояний в зоне проводимости в области 6 eV формируется главным образом локализованными p -состояниями углерода ($\sim 60\%$) и азота ($\sim 40\%$), которые входят в группы $C(NH_2)_3$.

Согласно расчетам модуль объемной деформации B кристалла ГАСГ оказался малым ($B \sim 10$ GPa), что согласуется с относительно слабым межатомным взаимодействием вдоль оси c .

Двупреломление кристаллов ГАСГ в области прозрачности оказалось большим ($\Delta n \sim 0.1$), что согласуется с экспериментальными данными. Столь большое двупреломление определяется не только резкой анизотропией диэлектрической функции $\epsilon(\hbar\omega)$ в узкой области фундаментального поглощения в районе энергии фотона $\hbar\omega = 6$ eV, но и в глубине этой области.

На основании анализа зависимости показателей преломления от объема элементарной ячейки сделан вывод о слабом диполь-дипольном взаимодействии в структуре кристалла ГАСГ.

Расчеты представленных результатов выполнены в суперкомпьютерном центре ИСМ Варшавского университета по проекту G26-3.

Список литературы

- [1] A.N. Holden, W.J. Merz, J.P. Remeika, B.T. Mathias. Phys. Rev. **101**, 962 (1956).
- [2] F. Jona, G. Shirane. Ferroelectric cryst. Dover Publications Inc., New York, **8** (1993). 318 p.
- [3] Г.А. Смоленский. УФН **41**, 62 (1957).
- [4] Y. Ishibashi, Y. Takagi. Jpn. J. Appl. Phys. **15**, 1621 (1976).
- [5] J. Kobayashi, Y. Enomoto, Y. Sato. Phys. Status Solidi B **50**, 335 (1972).
- [6] И.С. Желудев, А.А. Филимонов, В.А. Юрин, Н.А. Романюк. Кристаллография **6**, 676 (1961).
- [7] V.J.B. Schein, E.C. Lingafelter, J.M. Stewart. J. Chem. Phys. **47**, 5183 (1967).
- [8] V.J.B. Schein, E.C. Lingafelter. J. Chem. Phys. **47**, 5190 (1967).
- [9] R. Luthi, H. Haefke, P. Grutter, H.-J. Gunterodt, L. Szczesniak, K.P. Meyer. Surf. Sci. **285**, L498 (1993).
- [10] R. Luthi, H. Haefke, K.P. Meyer, E. Meyer, L. Howald, H.-J. Guntherodt. J. Appl. Phys. **74**, 7461 (1993).
- [11] O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi, H. Tokumoto. Phys. Rev. Lett. B **74** 4309 (1997).
- [12] H. Bluhm, A. Wadas, R. Wiesendanger, K.P. Meyer, L. Szczesniak. Phys. Rev. Lett. **55**, 1 (1995).
- [13] A. Hadni, X. Gerbaux. J. Phys. C. **21**, 2045 (1988).
- [14] P.M. Nikolic, W.B. Roys, X. Maricic, G.A. Gledhill, S. Duric, G. Radukic, V. Radisic, P. Mihajlovic, D.M. Todorovic, D. Vasiljevic. J. Phys.: Condens. Matter. **5**, 3039 (1993).
- [15] A.W. Smith. Appl. Opt. **3**, 147 (1964).
- [16] B. Andriyevsky, M.O. Romanyuk, M.M. Romanyuk, O. Myshchysyn, M. Jaskólski. Тез. докл. Всеукр. школы-семинара з кристаллооптики. Львов, Украина (2011). С.93.
- [17] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. **59**, 1758 (1999); The guide of VASP. <https://cms.mpi.univie.ac.at/marsweb/index.php>.
- [18] P.E. Blochl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [19] S.C. Abrahams. Acta Cryst. B **66**, 176 (2010).
- [20] F. Birch. Phys. Rev. **71**, 809 (1974).
- [21] Б.В. Андриевский. Опт. и спектр. **95**, 99 (2003).
- [22] B. Andriyevsky, Z. Czplá. Ferroelectrics **302**, 39 (2004).
- [23] Б.В. Андриевский, Л.И. Андриевская. Опт. и спектр. **109**, 932 (2010).