

# Зонно-энергетическая структура и рефрактивные свойства кристаллов $\text{LiRbSO}_4$

© О.В. Бовгира, В.И. Стадник, О.З. Чиж

Львовский национальный университет им. И. Франко,  
79005 Львов, Украина

E-mail: vasylstadnyk@ukr.net

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2005 г.

В окончательной редакции 22 сентября 2005 г.)

Изучена зонно-энергетическая структура механически свободных и зажатых монокристаллов  $\text{LiRbSO}_4$ . Установлено, что вершина валентной зоны локализована в точке  $D$  ( $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0)$ ), дно зоны проводимости находится в точке  $\Gamma$ , а ширина наименьшей прямой запрещенной щели  $E_g = 5.20$  eV. Дно зоны проводимости сформировано в основном  $s, p$ -состояниями Li и Rb, гибридными с антисвязующими  $p$ -состояниями S и O. Определены барические коэффициенты изменения энергетического положения состояний валентной зоны, зоны проводимости и  $E_g$ . Проанализированы барические изменения показателей преломления  $n_i$ .

PACS: 71.20.Ps, 78.20.Ci

## 1. Введение

Кристаллы  $\text{LiRbSO}_4$  имеют псевдогексагональную кристаллическую структуру, похожую на структуру  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  [1]. Они обладают необычной последовательностью фазовых переходов (ФП): параэлектрическая фаза I (симметрия  $Pc2n$ ,  $T_i = 477$  K)  $\rightarrow$  несоразмерная фаза II ( $k_z = (2 - \delta)/5$ ,  $T_{c1} = 475$  K)  $\rightarrow$  сегнетоэластическая фаза III ( $P12_1/c1$ ,  $T_3 = 458$  K)  $\rightarrow$  сегнетоэлектрическая фаза IV ( $P11n$ ,  $T_4 = 439$  K)  $\rightarrow$  параэлектрическая фаза V ( $P112_1/n$ ) [2–5].

Изучение ФП методами оптической спектроскопии и люминесценции, анализ и интерпретация спектров невозможны без четкого представления о зонной структуре кристаллов. На момент выполнения работы расчеты структуры энергетических зон кристаллов  $\text{LiRbSO}_4$  отсутствовали. Интенсивные экспериментальные исследования этих кристаллов не позволили получить совокупность данных, с помощью которых можно было бы дополнить параметризационную процедуру в традиционном эмпирическом расчете. Поэтому получить сведения о зонно-энергетическом спектре и механизме переходов в монокристаллах  $\text{LiRbSO}_4$  можно только путем расчета из первых принципов.

В настоящей работе представлены результаты измерений показателей преломления  $n_i$  и теоретических *ab initio* расчетов структуры энергетических зон и мнимой части  $\epsilon_2$  комплексной диэлектрической константы механически свободных и зажатых монокристаллов  $\text{LiRbSO}_4$  в параэлектрической моноклинной фазе, а также сделана попытка связать обнаруженные изменения структуры энергетических зон с барическими изменениями  $n_i$ .

Для определения зонной структуры кристаллов  $\text{LiRbSO}_4$  из первых принципов использован метод нелокального нормосохраняющего псевдопотенциала. Методика расчетов детально описана в работах [6,7]. Детали

теории и главные приближения, использованные при расчете, можно обобщить следующим образом.

1) Полная электронная энергия кристаллов рассчитывалась самосогласованно в приближении функционала локальной плотности с использованием базиса плоских волн.

2) Электронные энергии и плотности определены из уравнений Кона–Шема.

3) Для ионных потенциалов использованы нормосохраняющие псевдопотенциалы Бачелета–Хамана–Шлютера [8]. Для корреляционного потенциала использованы формула Кепперли–Алдера при  $r_s > 1$  ( $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ ) и выражение Гелл–Мана–Бракнера для границы высокой плотности. Распределение зарядовой плотности рассчитывали методом специальных точек [9,10] методом демпфирования заряда.

4) Для каждой кристаллической структуры проводилась релаксация позиций ионов на основе рассчитанных атомных сил и определялось интегральное напряжение ячейки. Сходимость релаксационной процедуры считалась достигнутой, когда величины сил, которые действуют на атомы, становились меньшими  $0.05$  eV/Å, а объемное напряжение было меньше  $0.1$  GPa.

Расчеты выполнены на базисе 9196 плоских волн (граничная кинетическая энергия  $E_{\text{cut}} = 1/2G_{\text{max}}^2 = 450$  eV). Для определения самосогласованного потенциала было сделано двенадцать итерационных циклов.

Барические зависимости показателей преломления  $n_i(\lambda, \sigma)$  изучались исходя из исследований влияния одноосного давления на температурные и спектральные изменения двупреломления с использованием формулы

$$n_i(\lambda, T) = n_{i0}(\lambda, T) - 1/2\pi_{im}(\lambda, T)\sigma_m n_{i0}^3(\lambda, T), \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны света,  $d$  — толщина кристалла в направлении просвечивания,  $n_{i0}$  — показатели преломления механически свободного кристалла,  $\pi_{im}$  — абсолютные пьезоконстанты.

## 2. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлена рассчитанная зонно-энергетическая диаграмма вдоль высокосимметричных линий зоны Бриллюэна. В целом две зоны, которые создают запрещенный промежуток, характеризуются относительно слабой дисперсией в  $k$ -пространстве. Исключением являются линии в центре зоны Бриллюэна — вблизи точки  $\Gamma$ .

Вершина валентной зоны, которой мы приписываем энергетическую отметку  $0 \text{ eV}$  локализована в точке  $D$  ( $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0)$ ). Дно зоны проводимости находится в точке  $\Gamma$  ( $E = 5.16 \text{ eV}$ ). Ширина наименьшей прямой запрещенной щели (точка  $\Gamma$ ) составляет  $5.20 \text{ eV}$ , однако нужно иметь в виду занижение величины энергетической щели, которое характерно для расчетов в рамках формализма локальной плотности.

Валентный комплекс монокристаллов  $\text{LiRbSO}_4$  состоит из отдельных узких связок зон, разделенных запрещенными промежутками. Область плотности состояний возле отметки  $-41 \text{ eV}$  по шкале энергии связи формируется связанными  $2s$ -состояниями  $\text{Li}$ . Валентные зоны между энергиями  $-22.5$  и  $-24.5 \text{ eV}$  образованы в основном состояниями  $5s$ - $\text{Rb}$  и  $2p$ - $\text{O}$  с подмешиванием состояний  $2p$ - $\text{S}$ . Зоны состояний  $2p$ - $\text{O}$  разделены на три широкие подзоны:  $-(1.5-3.5) \text{ eV}$ ,  $-(5-8) \text{ eV}$ ,  $-(18-19) \text{ eV}$ . К другой области существенно подмешаны состояния  $2p$ - $\text{S}$ . Основной вклад в плотность состояний в области  $-8.5 \text{ eV}$  приходится на  $p$ -орбитали  $\text{Rb}$ .

На рис. 2 представлены спектральные зависимости полной и парциальной плотностей состояний основных атомов с соответствующими орбитальными моментами. Вершина валентной зоны образована связывающими  $p$ -орбиталями серы. Дно зоны проводимости сформиро-

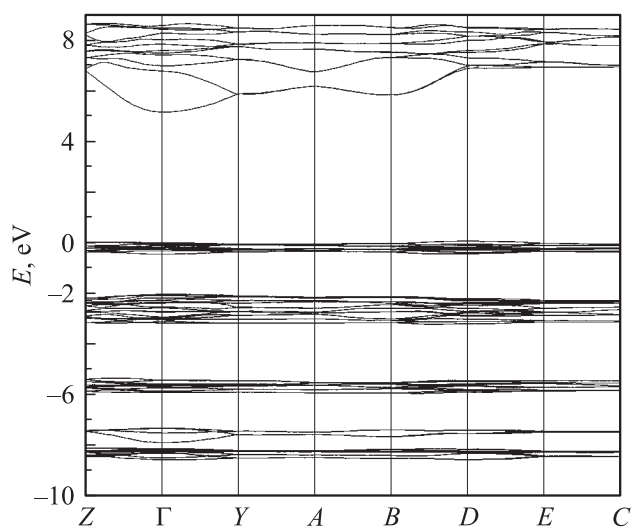


Рис. 1. Зонно-энергетическая диаграмма монокристаллов  $\text{LiRbSO}_4$ .

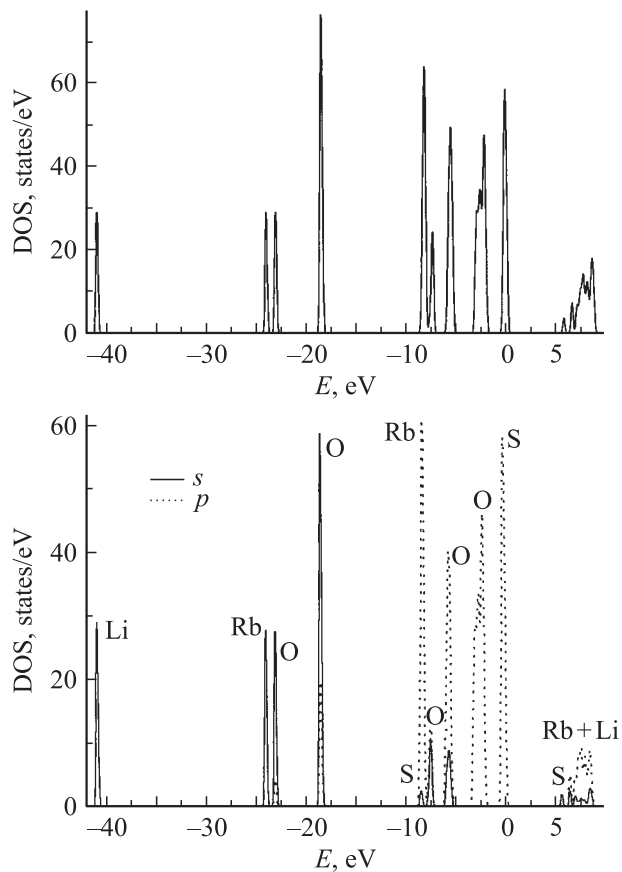


Рис. 2. Полная плотность состояний и энергетическая зависимость парциальных плотностей электронных состояний монокристалла  $\text{LiRbSO}_4$ .

вано в основном  $s, p$ -состояниями  $\text{Li}$  и  $\text{Rb}$ , гибридными с антисвязывающими  $p$ -состояниями  $\text{S}$  и  $\text{O}$ . Другими словами, фундаментальное оптическое поглощение обусловлено в основном внутрианионными переходами.

Анализ связи межзонных переходов с их оптическим откликом лучше всего проводить путем рассмотрения спектральных зависимостей мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$ , хотя часто идентификацию оптических спектров проводят на основе рассчитанной приведенной плотности состояний.

Среди характеристик, которые получают на основе *ab initio* расчетов электронных и структурных свойств простых твердых тел, следует назвать кристаллическую структуру, параметры решетки, упругие константы, такие как объемный модуль упругости и модуль сдвига, энергии связи, фононные спектры и т.д. При рассмотрении электронных свойств также приводятся производные по давлению прямых и непрямых запрещенных щелей и рентгеновские структурные факторы. Все эти параметры получают из полной энергии системы.

Свойства основного состояния кристалла можно получить из полной энергии через уравнение состояния при

$p = 0$  и  $T = 0$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = 0, \quad (2)$$

где  $S$  — энтропия. Для расчета нами было выбрано наиболее часто используемое уравнение состояния — уравнение Бирча–Мурнагана третьего порядка [11]

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \times \left( 1 + \left( \frac{4 - B'}{2} \right) \left( 1 - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right), \quad (3)$$

где  $E_0$  — минимум полной энергии,  $V_0$  — равновесный объем. Объемный модуль сдвига определялся из соотношения

$$B = V \frac{d^2 E_{\text{tot}}}{dV^2}. \quad (4)$$

Равновесный объем  $V_0$  (объем элементарной ячейки, при котором полная энергия минимальна), объемный модуль сжатия  $B_0$  и его производную по давлению  $B'_0$  находим путем подгонки методом наименьших квадратов уравнения (2) к рассчитанным значениям полной энергии. Гидростатический потенциал деформации  $\alpha_D$  вводится как произведение объемного модуля сжатия и барического коэффициента изменения вершины валентной зоны

$$\alpha_D = B_0 \frac{dE_V}{dp}. \quad (5)$$

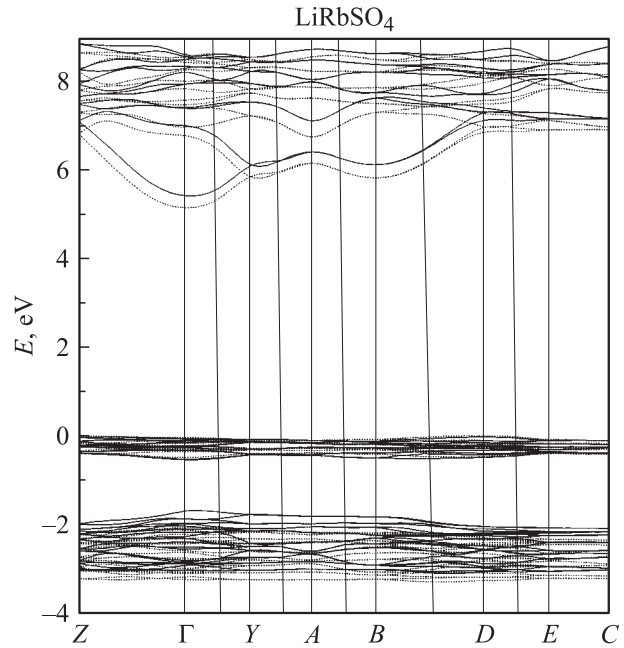
При оптимизации структурных параметров равновесный объем ячейки находили при фиксированных экспериментальных значениях  $a/b$  и  $c/b$  [3]. Далее, используя полученный теоретический объем ячейки,

**Таблица 1.** Относительные координаты атомов в элементарной ячейке кристаллов LiRbSO<sub>4</sub>

Атом	$x/a$		$y/b$		$z/c$	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Li	0.245	0.2449	0.410	0.4131	0.317	0.3268
Rb	0.735	0.7405	0.231	0.2177	0.5002	0.5030
S	0.2449	0.2473	0.079	0.0808	0.2035	0.2064
Q (1)	0.2495	0.2523	0.0925	0.0928	0.0346	0.0425
O (2)	0.1446	0.1587	0.2162	0.2176	0.2707	0.2718
O (3)	0.5045	0.4975	0.0517	0.0481	0.2614	0.2644
O (4)	0.0802	0.0776	-0.0454	-0.0355	0.2485	0.2493

**Таблица 2.** Равновесные структурные параметры кристаллов LiRbSO<sub>4</sub> ( $a, b, c$  в Å, объем элементарной ячейки  $V_0$  в Å<sup>3</sup>)

	$a$	$b$	$c$	$a/b$	$c/b$	$V_0$
Теория	5.288	9.121	8.700	0.58	0.954	419.62
Эксперимент	5.303	9.134	8.717	0.58	0.954	422.23



**Рис. 3.** Зонно-энергетическая структура LiRbSO<sub>4</sub> вдоль высокосимметричных линий зоны Бриллюэна при нормальном давлении (сплошные линии) и при давлении 1.5 GPa (пунктирные линии).

оптимизировали соотношения параметров решетки  $a/b$  и  $c/b$ . В табл. 1 и 2 приведены теоретические параметры решетки и относительные координаты атомов в элементарной решетке кристалла LiRbSO<sub>4</sub> в парафазе.

При расчете полной энергии для разных объемов элементарной ячейки проводилась релаксация позиций ионов с учетом рассчитанных атомных сил и определялось интегральное напряжение ячейки [11,12].

Получены равновесные величины: минимум полной энергии  $E_0 = -11\,513.58$  эВ, объем элементарной ячейки равновесного состояния  $V_0 = 419.62$  Å<sup>3</sup>, модуль объемного гидростатического сжатия  $B_0 = 98.6$  GPa, его первая производная по давлению  $B'_0 = 4.45$  для монокристаллов LiRbSO<sub>4</sub>.

С помощью полученных теоретически структурных параметров рассчитана зонная диаграмма монокристаллов LiRbSO<sub>4</sub> (рис. 3). При расчете зонной диаграммы кристалла под давлением также проводилась релаксация позиций ионов.

В табл. 3 приведены первая и вторая производные по давлению энергетической разности между состояниями верхней (валентной) зоны и нижней зоны (зоны проводимости), которые являются актуальными при формировании переходов возле края фундаментального поглощения.

Коэффициент изменения с давлением наименьшей прямой энергетической щели между состояниями в точке Г зоны Бриллюэна составляет  $dE_g/dp \sim -1.48$  эВ/бар, т.е. прямая щель в LiRbSO<sub>4</sub> уменьшается при увеличении давления.

Следует отметить, что барические изменения ширины запрещенной зоны кристаллов LiRbSO<sub>4</sub> достаточно хорошо согласуются с барическими изменениями показателей преломления данного кристалла. На рис. 4 представлена дисперсия  $n_i$  при комнатной температуре механически свободных и зажатых при приложении одноосных давлений кристаллов LiRbSO<sub>4</sub>. Анализ барических изменений  $n_i$  проводился на базе исследований влияния одноосных механических давлений на двупреломляющие свойства данных кристаллов [13,14]. Как видно из рисунка, дисперсия  $n_i$  кристаллов LiRbSO<sub>4</sub> в видимой части спектра нормальная ( $\partial n_i/\partial \lambda < 0$ ) и при приближении к краю поглощения резко возрастает. При этом  $n_y > n_z > n_x$ , а  $dn_x/d\lambda < dn_z/d\lambda < dn_y/d\lambda$ . Установлено, что дисперсия  $n_i$  кристаллов LiRbSO<sub>4</sub> под влиянием одноосных давлений существенно не изменяется ( $dn_x/d\lambda = 3.02 \cdot 10^{-4}$  и  $3.19 \cdot 10^{-4}$ , а  $dn_z/d\lambda = 3.07 \cdot 10^{-4}$  и  $3.38 \cdot 10^{-4}$  в районе  $\lambda = 500$  nm для механически свободного и зажатого при приложении одноосного давления  $\sigma_z = 200$  bar образцов соответственно). Установлено, что при воздействии одноосных давлений  $n_i$  кристалла LiRbSO<sub>4</sub> увеличиваются (табл. 4).

Известно [15], что  $n_i$  и ширина запрещенной зоны  $E_g$  связаны между собой соотношением Мосса

$$n^4 E_g = \text{const.} \quad (6)$$

Продифференцировав его по давлению  $\sigma$ , получим

$$\frac{dE_g}{d\sigma} = -\frac{4}{n} \frac{dn}{d\sigma} E_g. \quad (7)$$

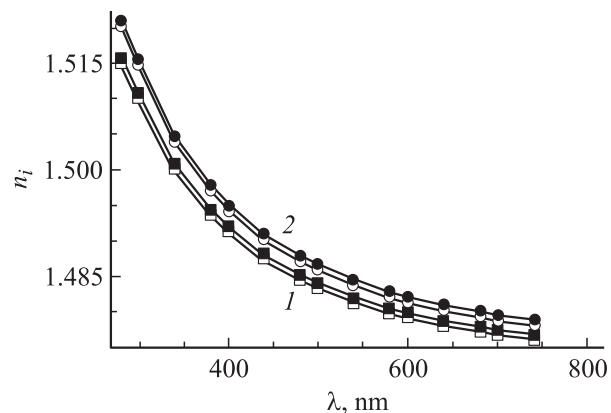
Видно, что уменьшение  $E_g$  при воздействии давления будет сопровождаться увеличением  $n_i$ . Используя полу-

**Таблица 3.** Барические коэффициент изменения энергетического положения  $E$  состояний валентной зоны (индекс  $v$ ) и зоны проводимости (индекс  $c$ ) относительно вершины валентной зоны LiRbSO<sub>4</sub>

	$E, \text{eV}$	$dE/dp, \text{meV/GPa}$	$d^2E/dp^2, \text{meV/GPa}$
$\Gamma_v$	-0.07	-58.3	0.6
$\Gamma_c$	5.12	-206.9	12.8
$Y_v$	-0.12	-49.4	-4.3
$Y_c$	5.83	-121.9	13.6
$B_v$	-0.09	-96.4	-1.87
$B_c$	5.81	-212.7	6.45
$D_c$	6.87	-145.0	-8.1

**Таблица 4.** Барические коэффициенты изменения показателей преломления  $\partial n_i/\partial \sigma_m$  ( $10^{-7} \text{ bar}^{-1}$ ) кристалла LiRbSO<sub>4</sub>

Направление давления	$\lambda = 300 \text{ nm}$			$\lambda = 500 \text{ nm}$		
	X	Y	Z	X	Y	Z
X	9.1	12.8	4.1	6.0	10.1	9.0
Y	6.2	6.0	5.8	6.1	4.9	9.8
Z	9.8	5.7	4.9	6.6	4.9	6.8



**Рис. 4.** Дисперсия показателей преломления при комнатной температуре механически свободных (светлые точки) и зажатых при приложении одноосных давлений (темные точки) кристаллов LiRbSO<sub>4</sub>. 1 —  $n_y$ , 2 —  $n_x$ .

ченные нами значения  $n_i \sim 1.5$ ,  $E_g \sim 5.2 \text{ eV}$  и  $dE_g/d\sigma$ , можно определить, что в среднем  $dn_i/d\sigma \sim 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ , что согласуется с результатами барических изменений  $n_i$  (табл. 4).

### 3. Заключение

Таким образом, в данной работе методом псевдопотенциалов Бачелета–Хаманна–Шлютера определена зонно-энергетическая структура монокристаллов LiRbSO<sub>4</sub>. Установлено, что вершина валентной зоны локализована в точке  $D$  ( $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0)$ ), дно зоны проводимости находится в точке  $\Gamma$  ( $E = 5.16 \text{ eV}$ ). Ширина наименьшей прямой запрещенной щели составляет  $5.20 \text{ eV}$ . Вершина валентной зоны образована связывающими  $p$ -орбиталями S. Дно зоны проводимости сформировано в основном  $s, p$ -состояниями Li и Rb, гибридизированными с антисвязывающими  $p$ -состояниями серы и кислорода. Определены барические коэффициенты изменения энергетического положения  $E$  состояния валентной зоны и зоны проводимости. Коэффициент барического изменения наименьшей прямой энергетической щели между состояниями в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна равен  $-1.48 \cdot 10^{-5} \text{ eV/bar}$ . Установлено, что уменьшение  $E_g$  при действии давления будет сопровождаться увеличением показателя преломления ( $dn_i/d\sigma \sim 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ ).

### Список литературы

- [1] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Наука, Новосибирск (1993). 286 с.
- [2] W. Steurer, H. Wittmann, H. Jagodzinski. Acta Cryst. B **42**, 11 (1986).
- [3] A. Kunishige, H.J. Mashiyama. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 9, 3189 (1987).

- [4] H. Mashiyama, H.-G. Unruh. *J. Phys. Soc. Jap.* **54**, 2, 822 (1985).
- [5] K. Hasebe, T. Asahi. *Phys. Rev. B* **41**, 10, 6794 (1990).
- [6] M.I. Kolinko. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 1, 167 (1994).
- [7] М.И. Колинко, О.В. Бовгира. *УФЖ* **46**, 7, 707 (2001).
- [8] G.V. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter. *Phys. Rev. B* **26**, 8, 4199 (1982).
- [9] D.J. Chadi, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **8**, 5, 5747 (1973).
- [10] В.В. Немошкаленко, В.Н. Антонов. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов.* Наук. думка, Киев (1985). 408 с.
- [11] R.E. Cohen, O. Gulseren, R.J. Hemley. *Amer. Mineralogist*. **85**, 338 (2000).
- [12] P. Ravindran, G. Subramoniam, R. Asokamani. *Phys. Rev. B* **53**, 3, 1129 (1996).
- [13] В.И. Стадник, М.О. Романюк, Л.Т. Карплюк. *ЖФД* **7**, 3, 349 (2003).
- [14] В.И. Стадник, М.О. Романюк, Л.Т. Карплюк. *УФЖ* **49**, 8, 808 (2004).
- [15] T. Moss. *Optic properties of semiconductors.* London (1961). 296 p.