

02

Зонно-энергетическая структура и оптические спектры кристаллов LiNaSO_4

© П.А. Щепанский^{1,2}, В.И. Стадник^{1¶}, М.Я. Рудиш^{1,2}, Р.С. Брезвин¹, Б.В. Андриевский³¹ Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79005 Львов, Украина² Академия имени Яна Длугоша в Ченстохове, 42200 Ченстохова, Польша³ Кошалинский технологический университет, 75453 Кошалин, Польша

¶ e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

Поступила в редакцию 23.04.2018 г.

В рамках теории функционала плотности рассчитана зонно-энергетическая структура кристалла LiNaSO_4 для пространственной группы $P31c$. Установлено, что ширина запрещенной зоны E_g в приближении GGA составляет 5.49 eV. Вершина валентной зоны сформирована в основном p -электронами кислорода, а дно зоны проводимости — s -состояниями лития и натрия. Рассмотрено влияние катионного замещения $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{NH}_4$ на электронную структуру кристаллов группы LiBSO_4 . На основе рассчитанной диэлектрической функции получены спектральные зависимости показателей преломления и коэффициента поглощения кристалла и проведено их сравнение с экспериментальными данными.

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46547.115-18

Введение

Кристалл литий-натрий сульфата (ЛНС) LiNaSO_4 принадлежит к группе сульфатов LiBSO_4 , где $B = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, \dots}$, которые долгое время привлекают внимание исследователей из-за способности испытывать ряд фазовых превращений и при этом отличаются ферроэлектрическими, сегнетоэластическими, а также суперионными свойствами. Для LiNaSO_4 характерны две фазы: низкотемпературная β -фаза и высокотемпературная α -фаза с фазовым переходом при ~ 788 К [1]. Кристаллы α -ЛНС имеют кубическую объемно-центрическую структуру и обладают быстрой ионной проводимостью. Для β -ЛНС характерна тригональная симметрия, соответствующая пространственной группе $P31c$, и наблюдаются пьезоэлектрический свойства. При комнатной температуре параметры решетки ЛНС: $a = 7.6270$ Å, $c = 9.8579$ Å, плотность составляет 2.527 г/см³ [2].

Физические свойства кристалла LiNaSO_4 довольно хорошо изучены. Много внимания уделено исследованию структуры [1–3], электрических [4], термических [1,5], люминесцентных [6] свойств, ядерного магнитного резонанса [7], а также инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света [8]. Такой интерес к кристаллу связан в частности с суперионными свойствами в α -фазе и особенностями фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$. Недавно исследован также край фундаментального поглощения кристалла β - LiNaSO_4 [9], где установлено, что наиболее вероятным типом оптических переходов вблизи края поглощения кристалла является не прямой разрешенный переход. Ширина запрещенной зоны E_g ЛНС равна 4.7 eV. Несмотря на значительный инте-

рес к физическим свойствам ЛНС на данный момент какие-либо данные об зонно-энергетической структуре кристалла отсутствуют.

Ранее исследованы рефрактивные свойства кристалла LiNaSO_4 [10]. Интерес к ним связан с тем, что кристаллы группы ABSO_4 часто обладают явлением инверсии знака двулучепреломления [11–13], которое находит практическое применение в узкозонных оптических фильтрах, при определении точного состава вещества, в датчиках температуры и давления [14–16].

Цель настоящей работы — исследование электронной структуры и оптических спектров кристаллов LiNaSO_4 с использованием первопринципных расчетов *ab initio*, а также сравнение с экспериментальными результатами.

Методика расчетов

Расчеты зонно-энергетической структуры проводились самосогласованно с использованием формализма Кона–Шэма в рамках теории функционала плотности (DFT) с помощью программы CASTEP [17]. Исходными параметрами были данные рентгеноструктурного анализа. В качестве базиса использовались плоские волны. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия задействован обменно-корреляционный функционал в виде обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметризацией Пердью–Бурке–Эрнцерахофа (PBE) и приближения локальной плотности (LDA). Электроны остова рассматривались в виде ультрамягкого псевдопотенциала Вандербиля. Электронная конфигурация: O $[2s^2 2p^4]$ S $[3s^2 3p^4]$ Li $[1s^2 2s^1]$ Na $[2s^2 2p^6 3s^1]$. Предельная кинетическая энергия плоских волн ограни-

чивалась в расчетах значением 370 eV. Интегрирование по k -точкам зоны Бриллюэна (ЗБ) проводилось по сетке Монхроста–Пака $2 \times 2 \times 2$.

Перед расчетами проводилась оптимизация элементарной ячейки и положения атомов с помощью алгоритма BFGS (Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шанно). Параметры, использованные для вычислений, выбирались следующим образом. Критерием остановки самосоглазованного цикла было достижение сходимости энергии системы с погрешностью $E = 10^{-6}$ eV/Atom. Критерием получения оптимальной геометрии структуры были следующие параметры: сходимость энергии 10^{-5} eV/Atom, максимальная сила 0.03 eV/Å, максимальное давление 0.05 GPa, максимальное смещение 10^{-3} Å.

Структура ЗБ, используемая для построения диаграммы энергетических зон, представлена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Зонно-энергетическая структура кристаллов LiNaSO₄

Элементарная ячейка кристалла ЛНС представлена на рис. 2. Структура кристалла базируется на тетраэдрах SO₄²⁻, что свойственно для сульфатов щелочных металлов. Данные анионные комплексы образуют тетраэдрические и октаэдрические пустоты, в которых размещены ионы Li⁺ и K⁺ соответственно.

Для расчетов использованы данные проведенного нами структурного анализа кристаллов, для которых проводились исследования рефрактивных свойств [10]. Экспериментально полученные параметры элементарной ячейки и оптимизированные методом BFGS представлены в таблице. Как видно из таблицы, значения, оптимизированные с использованием функционала LDA, являются несколько меньше экспериментальных (макси-

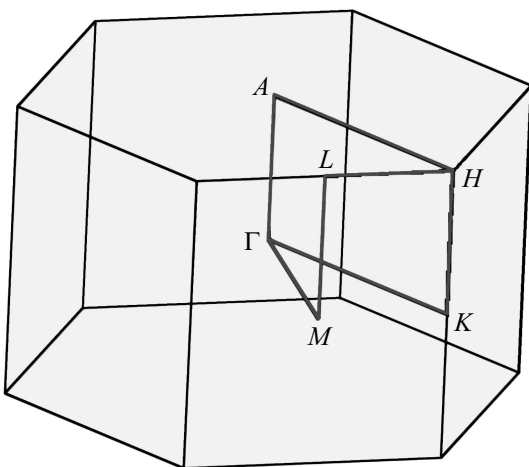


Рис. 1. Зона Бриллюэна для кристаллов LiNaSO₄. Координаты специальных точек: Γ (0, 0, 0), A (0, 0, 0.5), H (-0.33, 0.667, 0.5), K (-0.33, 0.667, 0), M (0, 0.5, 0), L (0, 0.5, 0.5).

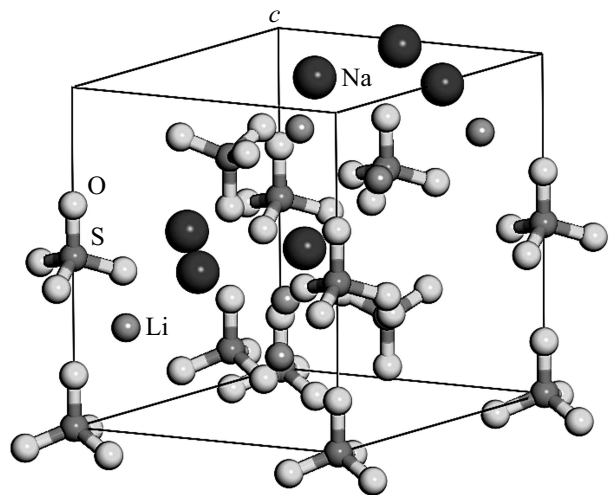


Рис. 2. Кристаллическая структура LiNaSO₄ при комнатной температуре.

мальное отклонение координат 0.183 Å), тогда как GGA дает значения очень близкие к экспериментальным.

Рассчитанная зонно-энергетическая диаграмма для кристалла ЛНС представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, энергетические уровни вершины валентной зоны (ВЗ) характеризуются низкой дисперсией, типичной для кристаллов группы ABSO₄ [13,18–20], что указывает на относительно слабую химическую связь между формирующими их группами атомов. Максимальная дисперсия $E(\mathbf{k})$ наблюдается для низких уровней зоны проводимости (ЗП) участков ЗБ –A, K–Г, Г–M.

Вершина ВЗ, обозначенная как 0 eV, совпадает с уровнем Ферми E_F . Запрещенная зона кристалла ЛНС является зоной прямого типа, что предусматривает прямые оптические переходы в точке Γ ЗБ (рис. 3). Однако вследствие низкой дисперсности энергетических уровней возможны также непрямые переходы с участием фононов, которые не учитываются в расчетах. Полученные значения ширины запрещенной зоны ($E_g = 5.49$ eV (GGA) и $E_g = 5.89$ eV (LDA)) удовлетворительно совпадают с найденными ранее экспериментально на основе исследований края фундаментального поглощения ($E_g = 4.7$ eV) [9] и пика фотолюминесценции ($E_g = 5$ eV) [21]. Стоит отметить, что завышение ширины запрещенной зоны является нетипичным для расчетов на базе DFT. Можно предположить, что низкое E_g в реальном кристалле вызвано дополнительными уровнями вблизи дна зоны проводимости.

При сравнении полученных результатов с данными расчетов для кристаллов LiKSO₄ ($E_g = 5.8$ eV) [18], LiRbSO₄ ($E_g = 5.16$ eV) [20] и LiNH₄SO₄ ($E_g = 5.32$ eV) [12] можно увидеть, что ширина запрещенной зоны кристалла LiNaSO₄ меньше, чем в LiKSO₄, и больше, чем в LiNH₄SO₄. В общем E_g возрастает при катионном замещении Rb → NH₄ → Na → K на 0.16, 0.17 и 0.31 eV соответственно.

Параметры решетки и объем элементарной ячейки кристалла LiNaSO_4 , полученные экспериментально и рассчитанные из первых принципов, пространственная группа $P31c$, $Z = 6$

Параметры элементарной ячейки кристалла LiNaSO_4	Эксперимент	Расчет		Отклонение от экспериментальных данных	
		GGA	LDA	GGA	LDA
$a = b, \text{Å}$	7.6299(2)	7.6190	7.4459	-0.1%	-2.4%
$c, \text{Å}$	9.8597(2)	9.8490	9.7027	-0.1%	-1.6%
c/a	1.2922	1.3116	1.3031	-1.5%	-0.9%
Объем $V, \text{Å}^3$	497.09(3)	77495.1294	465.8624	-0.4%	-6.3%

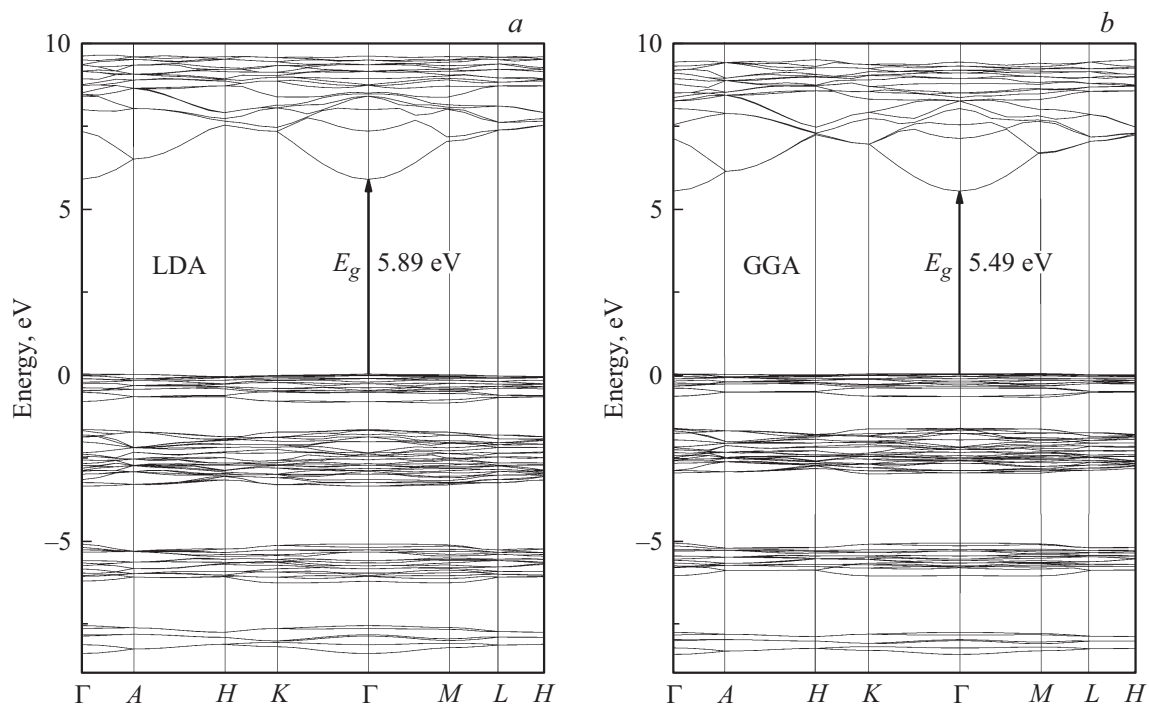


Рис. 3. Рассчитанная зонно-энергетическая диаграмма для кристалла LiNaSO_4 с использованием функционалов LDA (a) и GGA (b).

Спектральные зависимости полной и частичных электронных плотностей состояний для атомов с соответствующими орбитальными моментами для кристалла LiNaSO_4 представлены на рис. 4. Характерной особенностью данного распределения является то, что верхние валентные зоны (от -3.8 до 0 eV) почти полностью образованы p -электронами кислорода анионных комплексов SO_4^{2-} . В расположенных глубже уровнях валентной зоны в диапазоне от -8.5 до -5 eV, кроме p -состояний кислорода, значительный вклад дают s -состояния кислорода и p -состояния серы.

Валентные зоны от -17.5 до -20.5 eV содержат две подзоны: одна образована преимущественно анионными комплексами SO_4 (s -состояниями кислорода гибридованными с p -состояниями серы), а другая — p -состояниями натрия. Уровень энергии вблизи -22.5 eV формируется, главным образом, за счет s -состояний серы S и кислорода O, s -состояния ли-

тия и натрия проявляются в ВЗ при энергиях -41.4 и -47.5 eV соответственно.

Дно зоны проводимости (ЗП) кристалла сформировано в основном s -состояниями лития и натрия. При энергиях $E > 6$ eV ярко выраженными являются p -состояния серы, кислорода и натрия.

Оптические спектры кристаллов LiNaSO_4

Для исследования оптических свойств удобно использовать комплексную диэлектрическую функцию $\epsilon(\omega)$. Ее мнимая часть $\epsilon_2(\omega)$ может быть рассчитана из элементов матрицы импульсов между занятыми и незанятыми волновыми функциями [22]. Действительную часть диэлектрической функции $\epsilon_1(\omega)$ можно получить из мнимой с помощью известного соотношения Крамерса-Кронига [23].

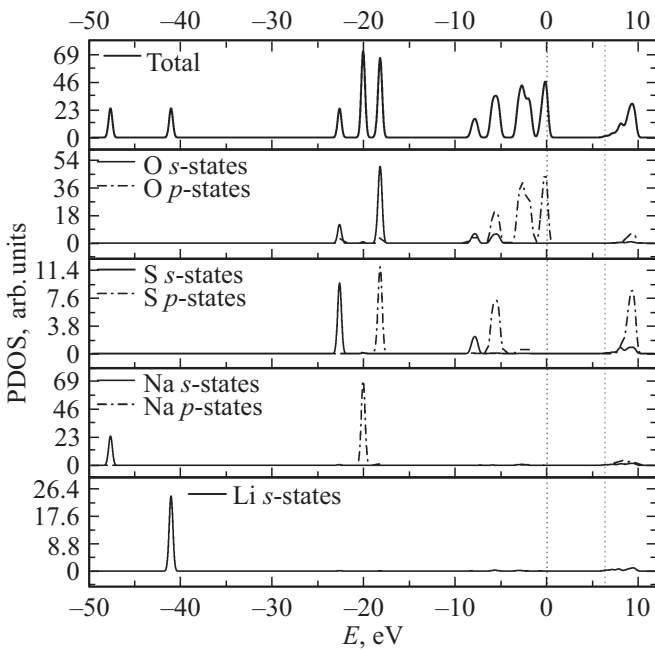


Рис. 4. Распределение электронной плотности состояний для кристаллов LiNaSO₄.

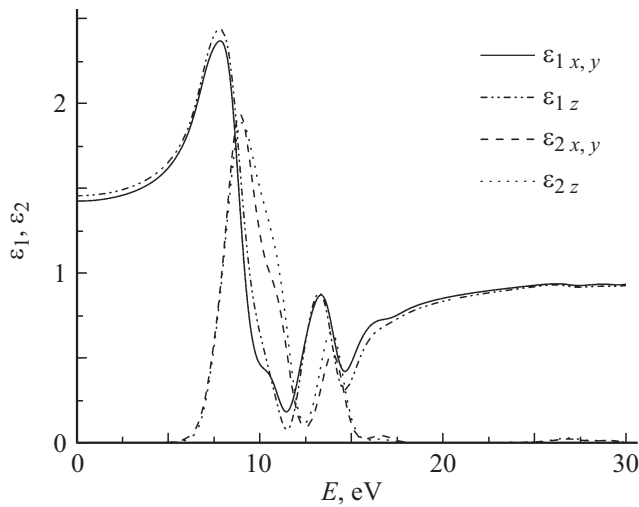


Рис. 5. Спектры действительной и мнимой частей диэлектрической функции, рассчитанные для трех главных кристаллооптических направлений LiNaSO₄ (GGA).

Вычисленные действительная и мнимая части диэлектрической функции для монокристалла LiNaSO₄ для энергий до 30 eV представлены на рис. 5. Из кривой мнимой части диэлектрической функции можно увидеть, что первая оптическая критическая точка диэлектрической функции, которой является край фундаментального поглощения, возникает при энергии ~ 5.5 eV. При увеличении энергии наблюдается типичный быстрый рост ε₂(ω). Анизотропия диэлектрической функции равна δε = 0.022.

Используя соотношение

$$n = \sqrt{\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1}{2}}, \quad (1)$$

на основе рассчитанных спектров действительной и мнимой частей диэлектрической функции получены спектральные зависимости показателей преломления и коэффициента поглощения (рис. 6).

Теоретическая дисперсия показателей преломления для кристалла LiNaSO₄ для видимой области спектра показана на рис. 7. Как видно из рисунка, показатели преломления удовлетворяют соотношению $n_z > n_{x,y}$ для всего представленного диапазона длин волн. Качественно полученные кривые совпадают с экспериментально измеренными (вставка на рис. 7) [10]. Теоретически полученные значения показателей преломления меньше (в пределах 20%) экспериментальных. Такое отклонение

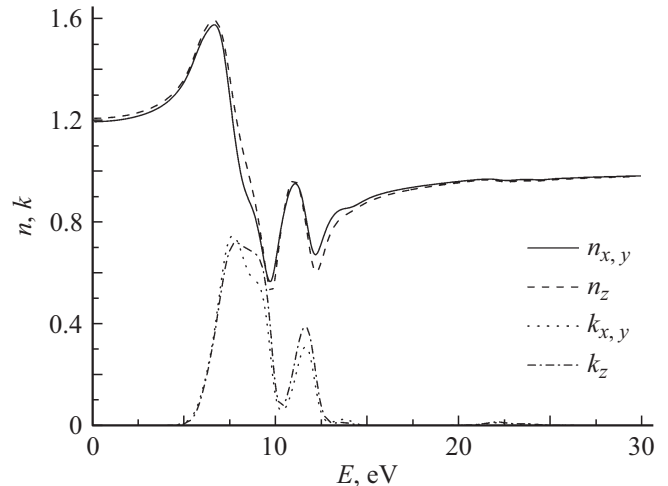


Рис. 6. Спектры показателя преломления и коэффициента поглощения, рассчитанные для трех главных кристаллооптических направлений LiNaSO₄ (GGA).

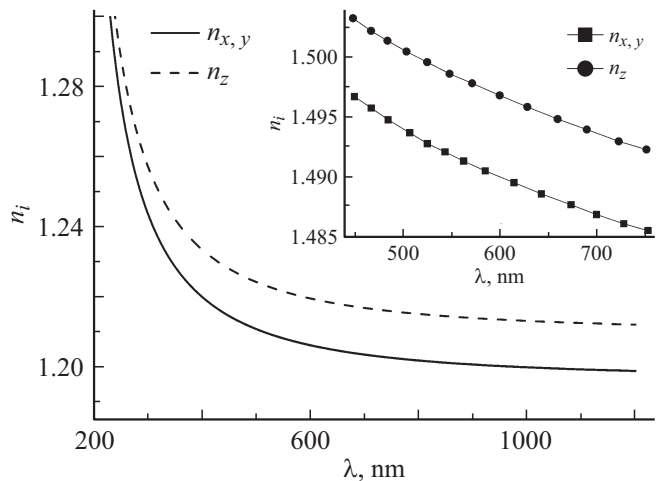


Рис. 7. Рассчитанная и экспериментальная (вставка) дисперсия показателей преломления кристалла LiNaSO₄.

может быть вызвано негативным вкладом инфракрасного поглощения в кристалле, которое не учитывается в программе CASTEP.

Однако видно, что расчетами получено очень хорошее воспроизведение дисперсионных изменений показателей преломления. Так, для зависимостей $n_{x,y}(\lambda)$ и $n_z(\lambda)$ величины $dn_i/d\lambda$ практически одинаковы и составляют $-8.8 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ ($\lambda = 450 \text{ nm}$) и $-1.7 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ ($\lambda = 750 \text{ nm}$) для рассчитанных и $-5.5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ ($\lambda = 450 \text{ nm}$) и $-2.5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ ($\lambda = 750 \text{ nm}$) для экспериментальных кривых.

Выводы

Расчеты зонно-энергетической структуры и оптических спектров кристалла LiNaSO_4 в рамках теории функционала плотности позволяют сделать следующие выводы.

Оптимизированные структурные параметры кристалла ЛНС близки к экспериментальным. Максимальная дисперсия энергетических уровней $E(\mathbf{k})$ наблюдается для самых низких уровней зоны проводимости на участках $\Gamma \rightarrow A$, $K \rightarrow \Gamma$ и $\Gamma \rightarrow M$ ЗБ, а вершина валентной зоны и дно зоны проводимости кристалла расположены в ее центре. Ширина запрещенной зоны LiNaSO_4 в рамках приближения GGA составляет 5.49 nm и близка по значению к соответствующим для LiKSO_4 и LiNH_4SO_4 . В вершине валентной зоны кристалла главную роль играют p -электроны кислорода, а на дне зоны проводимости — s -состояния лития и натрия.

Из рассчитанных спектров действительной и мнимой частей диэлектрической функции построены спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения кристалла LiNH_4SO_4 . Установлено, что теоретические значения n_i несколько меньше средних экспериментальных значений, однако хорошо воспроизводят характер их дисперсионных зависимостей.

Расчеты проведены с использованием программного пакета Materials Studio 8.0 в суперкомпьютерном центре Вроцлавского университета технологий (WCSS). Работа поддержана исследовательским проектом Академии им. Яна Длугоша „Молодые ученые 2017“ (DSM/WMP/5542/2017 — П.А. Щепанский и DSM/WMP/5536/2017 — М.Я. Рудиш).

Список литературы

- [1] Freiheit H.-Ch., Kroll H., Putnis A. // Zeit. Krist. 1998. V. 213. N 11. P. 575.
- [2] Morosin B., Smith D.L. // Acta Cryst. 1967. V. 22. N 6. P. 906.
- [3] Karppinen M. // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. N 3. P. 334.
- [4] Chen R.H., Tseng Chaw-Ming, Shern C.S., Fukami T. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. N 19. P. 877.
- [5] Schroeder K., Kvist A., Ljungmark H. // Zeit. Naturforsch. A. 1972. V. 27a. P. 1252.
- [6] Gupta K.K., Kadam R.M., Dhoble N.S., Lochab S.P., Dhoble S.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. N 3. P. 1540.
- [7] Shakhovoy R.A., Rakhmatullin A., Deschamps M., Sarou-Kanian V., Bessada C. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 28. N 17. P. 176003.
- [8] Teeters D., Frech R. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 2. P. 799.
- [9] Abdulwahab A.M. // J. Phys. Chem. Solids. 2016. V. 99. P. 11.
- [10] Shchepanskyi P.A., Kushnir O.S., Stadnyk V.Yo., Fedorchuk A.O. // Ukr. J. Phys. Opt. 2018. (in press)
- [11] Стадник В.И., Кушнир О.С., Брезвин Р.С., Габа В.М. // Опт. и спектр. 2009. Т. 106. N 4. С. 685; Stadnyk V.I., Kushnir O.S., Brezvin R.S., Gaba V.M. // Opt. Spectr. 2009. V. 106. N 4. P. 614.
- [12] Rudysh M.Ya., Brik M.G., Stadnyk V.Yo., Brezvin R.S., Shchepanskyi P.A., Fedorchuk A.O., Khyzhun O.Y., Kityk I.V., Piasecki M. // Physica B. 2018. V. 528. P. 37.
- [13] Shchepanskyi P.A., Kushnir O.S., Stadnyk V.Yo., Fedorchuk A.O., Rudysh M.Ya., Brezvin R.S., Demchenko P.Yu., Krymus A.S. // Ukr. J. Phys. Opt. 2017. V. 18. N 4. P. 187.
- [14] Henry C.H. // Phys. Rev. 1966. V. 143. N 2. P. 627.
- [15] Bäumer Ch., Berben D., Buse K., Hesse H., Imbrock J. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 2248.
- [16] Romanyuk M.O., Andriyevsky B., Kostetsky O., Romanyuk M.M., Stadnyk V.I. // Cond. Matter. Phys. 2002. V. 5. N 3 (31). P. 579.
- [17] Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.J., Refson K., Payne M.C. // Zeit. Krist. 2005. V. 220. N 5–6. P. 567.
- [18] Kityk I.V., Kasperczyk J., Andrievskii B.V. // Phys. Lett. A. 1996. V. 216. N 1–5. P. 161.
- [19] Shchepanskyi P.A., Gaba V.M., Stadnyk V.Yo., Rudysh M.Ya., Piasecki M., Brezvin R.S. // Acta Phys. Pol. A. 2018. V. 138. (in press)
- [20] Стадник В.И., Андриевский Б.В., Карплюк Л.Т., Онуфрив О.Р. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. N 2. С. 306; Stadnyk V.Yo., Andrievskii B.V., Karplyuk L.T., Onufriy O.R. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 121. N 2. P. 283.
- [21] Puppalwar S.P., Dhoble S.J. // J. Lumin. 2013. V. 137. P. 245.
- [22] Guo X.G., Chen X.S., Lu W. // Solid State Commun. 2003. V. 126. P. 441.
- [23] Dressel M., Gompf B., Faltermeier D., Tripathi A.K., Pflaum J., Schubert M. // Opt. Express. 2008. V. 16. P. 19770.