

ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$

І. М. Куньо¹, А. І. Кашуба^{1,2}, І. В. Карпа¹, В. Б. Стахура², С. А. Свелеба¹, І. М. Катеринчук¹,
І. С. Голинський¹, Т. І. Возняк¹, М. В. Коваленко²

¹ Факультет електроніки та комп'ютерних технологій,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна

² Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна
e-mail: Andriy.Kashuba@lnu.edu.ua

(Отримано 06 березня 2018 р.; в остаточному вигляді — 15 червня 2018 р.)

У статті подано результати *ab initio* розрахунків зонно-енергетичного спектра кристала $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$. У межах методу псевдопотенціалу теоретично вивчено динаміку зміни параметрів електронної підсистеми у кристалі $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$. Установлено, що заборонена щільна кристала має прямозонний характер. На основі щільності станів установлено генезис зон провідності та валентної. З розрахунку електронного енергетичного спектра визначено ефективні маси електрона та дірки. Отримані результати задовільно корелюють з експериментальними даними.

Ключові слова: електронний енергетичний спектр, щільність станів, ефективна маса, повна енергія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.22.3301>

PACS number(s): 31.15.E–

І. ВСТУП

Кристали групи A_2BX_4 становлять значний інтерес завдяки здатності зазнавати різноманітних фазових переходів, які мають сегнетоелектричні, сегнетоеластичні, суперйонні та інші властивості [1–10]. Серед оптичних властивостей цікавою особливістю цих кристалів є можливе існування ізотропних точок, коли кристал переходить з двовісного в одновісний або з оптично одновісного в ізотропний.

Особливу увагу серед представників групи A_2BX_4 привертає сполука $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$. Адже в цього типу кристалів реалізується сегнетоелектричність, яка чутлива до зовнішніх чинників. За кімнатної температури кристал має несумірну надструктуру. На цьому етапі дослідження кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ встановлено основні оптичні, структурні, механічні та інші параметри [1–4, 7–10]. Деякі дослідження зонно-енергетичного спектра кристалів групи A_2BX_4 наявні в роботах [11–14]. Проте досі нез'ясовані зонно-енергетичний спектр та генезис енергетичних зон у кристалі $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$.

У цій статті ми наводимо результати розрахунків електронного енергетичного спектра та щільності станів кристала $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$. На основі цих досліджень розраховуємо ефективну масу електрона та дірки. За нашими даними, такі дослідження для кристала $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ проведено вперше.

ІІ. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

У статті теоретично розраховано в межах теорії функціонала електронної густини (DFT) з використанням програми ABINIT [15, 16]. Сполука

$(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ кристалізується в орторомбичній ґратці, що включає дванадцять формульних одиниць ($Z = 12$) ($a = 8.9114 \text{ \AA}$, $b = 15.105 \text{ \AA}$, $c = 36.493 \text{ \AA}$, $V = 4912.2 \text{ \AA}^3$) з елементарною коміркою, симетрія якої описується просторовою групою $P2_12_12_1$ [17]. Для визначення зонної структури кристала $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ з перших принципів використано метод нелокального псевдопотенціалу, що зберігає норму. Розрахунок проводили з використанням структурних параметрів, наведених у роботі [17] для надґратки $1 \times 1 \times 1$ (див. рис. 1), у якій міститься 468 атомів. Деталі теорії та головні наближення, використані під час розрахунку, можна узагальнити так:

- повну електронну енергію кристалів обчислювали самоузгоджено в наближенні функціонала локальної густини (LDA) та обмінно-кореляційного функціонала з використано узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) в параметризації Пердью, Бурке і Ернцгерофа (PBE) [18];
- електронні енергії та густини визначено з рівняння Кона–Шема [19];
- для йонних потенціалів використано ультратрам'які псевдопотенціали Вандербільта [20]. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кемерлі–Алдера та вираз Гелл-Мана–Бракнера у границі високої густини. Розподіл зарядової густини обчислювали методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду;
- для кожної кристалічної структури проводили релаксацію позицій йонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірки.



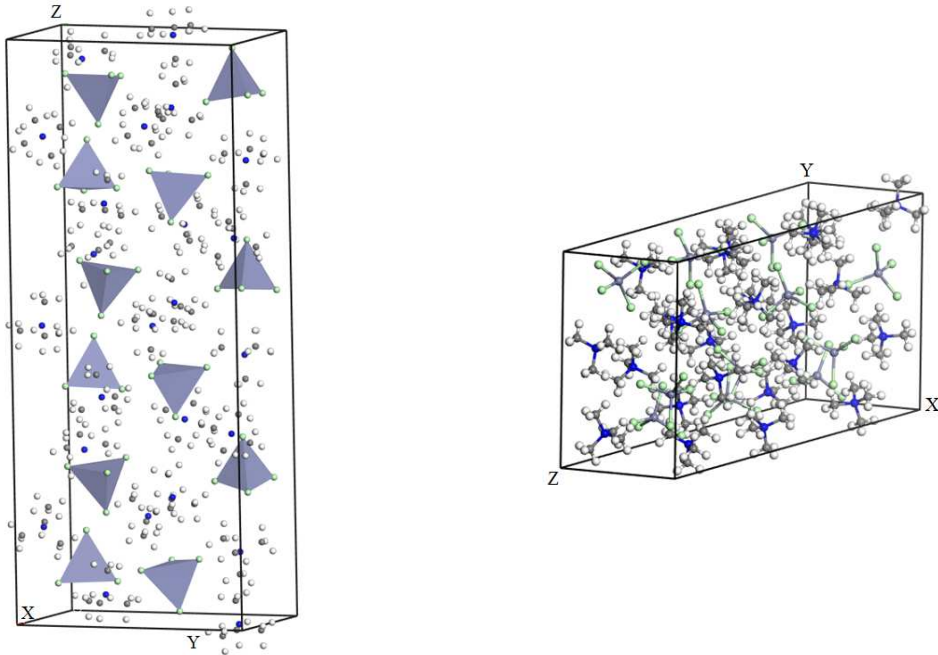


Рис. 1. Кристалічна ґратка кристала $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ (атоми N — сині; H — білі; C — сірі; Cl — зелені; Zn — фіолетові кульки; ZnCl_4 (фіолетові) тетраедри в $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$).

При цьому максимальна енергія врахованих плоских хвиль $(1/2|\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2)$ становила 310 еВ. Збіжність загальної енергії становила близько 10^{-6} еВ/атом. Електронна конфігурація для атомів є такою: Zn — $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$, Cl — $[\text{Ne}] 3s^23p^5$, N — $[\text{He}] 2s^22p^3$, C — $[\text{He}] 2s^22p^2$, де стани $[\text{Ar}]$, $[\text{Ne}]$, $[\text{He}]$ належать до остова.

Інтегрування за зоною Бріллюена виконувалося по сітці з $3 \times 2 \times 2$ \mathbf{k} -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста–Пака [21]. Спінові ступені вільності електронів у цьому розрахунку не враховували.

Оптимізацію атомних координат і параметрів елементарної комірки проведено з використанням методу Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) [22] і продовжувано доти, поки сили, що діють на атоми не стали меншими за 0.05 еВ/Å, максимальне зміщення $5 \cdot 10^{-4}$ Å, а механічні напруги в комірці — меншими за 0.1 ГПа. Зонно-енергетична діаграма побудована за високосиметричними точками зони Бріллюена у зворотному просторі: $\Gamma(0; 0; 0)$; $Z(0; 0; 0.5)$, $T(-0.5; 0; 0.5)$, $Y(-0.5; 0; 0)$, $S(-0.5; 0.5; 0)$, $X(0; 0.5; 0)$, $U(0; 0.5; 0.5)$, $R(-0.5; 0.5; 0.5)$ (рис. 2).

III. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

На першому етапі розрахунків оптимізовано структуру $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$, тобто за ефективним алгоритмом делокалізованих внутрішніх координат [23] проведено пошук рівноважних координат йонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною. Розрахунки виконано вздовж основних симетричних напрямів зони Бріллюена (рис. 2).

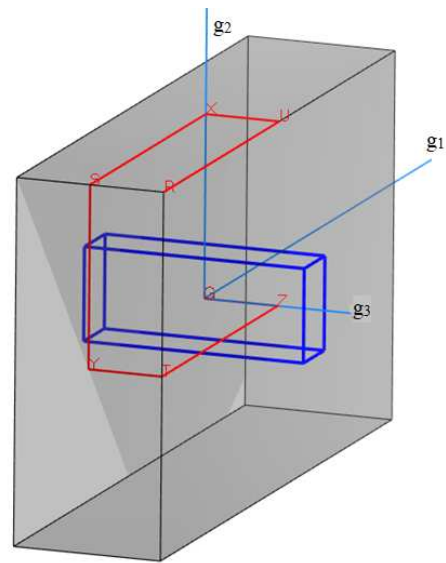


Рис. 2. Структура зони Бріллюена для кристала $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$: g_1 , g_2 , g_3 — вектори зворотної ґратки; опис спеціальних точок подано в тексті.

На рис. 3 зображено електронний енергетичний спектр кристала $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$. Вершина валентної зони та дно зони провідності локалізовані в Γ -точці \mathbf{k} простору. Таким чином, встановлено, що найменша заборонена щілина має прямозонний характер. Зазначимо, що рівень Фермі (його положення відповідає точці 0 еВ) зміщений у валентну зону.

На рис. 4 показано спектральні залежності щільності станів атомів кристала $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$. Найглибші зони в енергетичному спектрі від -25 до -18 еВ формуються s - та p -станами карбону (C) і s -станами азоту (N).

Формування наступних двох зон в околі енергетич-

ної позначки від -15 до -8 eV відбувається від внесків всіх іонів (s - та p -стани C, N; s -станами Cl та H). Наступні зони в області -8 до -3 eV належать до p -станів C, N та Cl, s - станів H, s - та d -станів Zn. Вершина валентної зони практично формується $3p$ -станами Cl та $3p$ і $4d$ -станів Zn. Дно зони провідності пов'язують з s -станами N, H, Zn, Cl та p -станами C, N, Zn, Cl. Ураховуючи правила відбору, можна припустити, що найменшу заборонену щільну здебільшого формують внутрішні переходи в $ZnCl_4$ -комплексі.

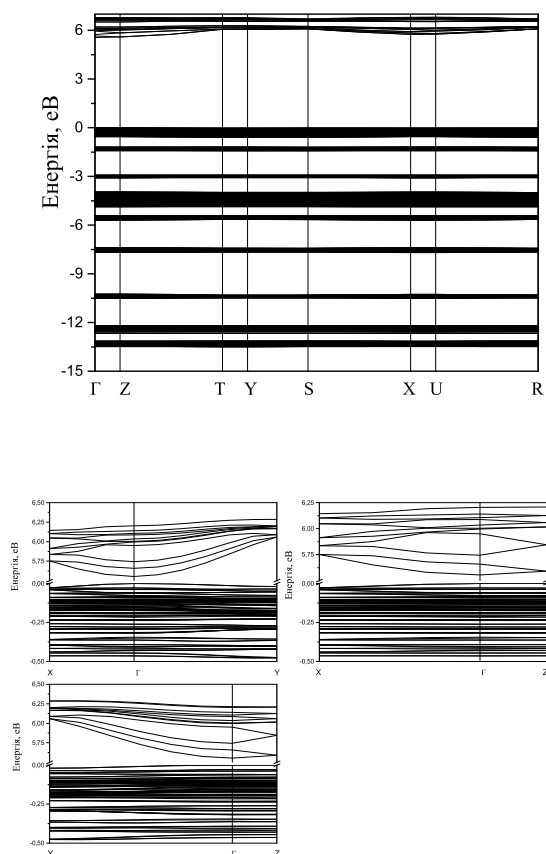


Рис. 3. Електронний енергетичний спектр кристалу $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$.

Порівнюючи отримані теоретичні результати з експериментальними даними [24], потрібно пам'ятати про заниження величини ширини забороненої зони в разі розрахунків у межах теорії функціонала щільності. Найпростішим способом отримати близькі до експерименту результати є застосування так званого “оператора ножниць” (“scissors operator”), що приводить до зміни ширини забороненої щільності зсувом зон провідності в зону вищих енергій [18]. Успіхи, що досягаються з використанням оператора “scissor”, засновані на тісній близькості дисперсійної залежності $E(\mathbf{k})$ енергій зон провідності, яка визначається з розв'язку рівнянь Кона–Шема. Зрушення зон провідності розрахункового енергетичного спектра зазвичай проводять до досягнення експериментального значен-

ня мінімальної ширини енергетичної щільності E_g кристала. У цій праці для узгодження абсолютних значень E_g проведено корекцію розрахункової величини на значення $\Delta E = 0.897$ eV.

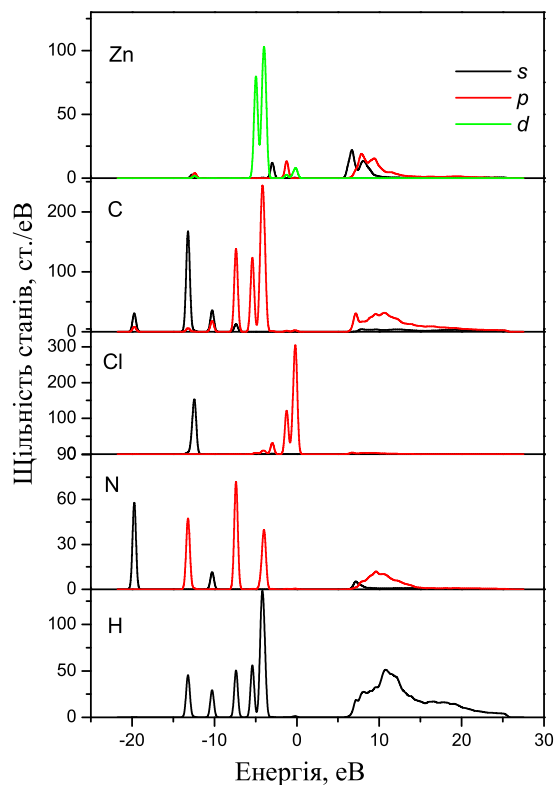


Рис. 4. Щільність станів кристала $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$.

Ефективна маса враховує дію на електрон (дірку) періодичного поля йонів кристалічної ґратки. Електрон під дією зовнішньої сили в періодичному полі кристала рухається в середньому так само, як би рухався вільний електрон з масою m_0 . Приписавши електрону таку масу, ми можемо розглядати його як вільний. Ефективна маса може бути як додатною, так і від'ємною, а також бути як набагато більшою, так і набагато меншою за масу вільного електрона. Це зумовлено впливом внутрішнього поля кристала. Коли воно допомагає дії зовнішньої сили, то ефективна маса менша від маси спокою вільного електрона, а коли протидіє — більша.

Ефективну масу електрона (дірки) можна виразити таким рівнянням [25]:

$$\frac{1}{m_{n,p}^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \cdot \frac{d^2 E(\mathbf{k})}{dk^2}, \quad (1)$$

де h — стала Планка, E — енергія, \mathbf{k} — хвильовий вектор, $m_{n,p}^*$ — ефективна маса (електронна/діркова).

Ефективна маса електрона (дірки) може відрізнятися в різних напрямках для анізотропних кристалів, оскільки вона є симетричним тензором другого ран-

гу. Найбільше зацікавлення викликають найменше та найбільше значення ефективних мас і, відповідно, напрямки, уздовж яких маси приймають екстремальні значення. Найрізкішій зміні (\mathbf{k}) відповідає мінімальна ефективна маса, а найповільнішій зміні (\mathbf{k}) — максимальна ефективна маса [26]. При цьому дірка характеризується позитивною ефективною масою, якщо перебуває поблизу стелі валентної зони, і негативною, якщо поблизу долини валентної зони.

Алгоритм розрахунку ефективної маси електронів (дірок) у довільній енергетичній зоні наведено в роботі [27]. Нехай m^* — ефективна маса електрона, що відповідає точці \mathbf{k} -простору. З використанням програми Vesz ми отримуємо похідні другого порядку в мінімумі (максимумі) точки \mathbf{k} -простору дна зони провідності (вершині валентної зони). Значення ефективних мас електронів і дірок у кристалі $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ Γ -точки \mathbf{k} -простору наведено в таблиці.

Напрямок	m_{xx}	m_{yy}	m_{zz}
m_n^*/m_0	0.67	0.57	2.28
m_p^*/m_0	-4.21	-11.71	-27.13

Таблиця. Розраховані значення ефективних маси електронів та дірок у різних напрямках зони Бріллюена.

Відношення ефективних мас становить для електронів $|m_{xx}/m_{yy}| = 1.18$, $|m_{xx}/m_{zz}| = 0.29$ і

$|m_{xx}/m_{yy}| = 0.36$, $|m_{xx}/m_{zz}| = 0.16$ для дірок. Отже, для ефективної маси електронів та дірок у кристалі $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ спостерігається анізотропія. Враховуючи співвідношення ефективних мас електронів у різних напрямках, можна припустити наявність сильної анізотропії електропровідності (n -типу провідності) в кристалах $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$.

IV. ВИСНОВКИ

Уперше проведено розрахунки зонно-енергетичних діаграм кристала $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$. Установлено, що найменша заборонена щільна кристала є прямого типу та локалізована в Γ -точці \mathbf{k} -простору. На основі щільності станів установлено генезис зон провідності та валентної. Виявлено, що найменшу заборонену щільну формують внутрішні переходи в тетраедри ZnCl_4 . З розрахунку зонно-енергетичних діаграм установлено ефективні маси електрона та дірки. Відношення ефективних мас для електронів і дірок показали анізотропію електронного енергетичного спектра. Враховуючи співвідношення ефективних мас електронів у різних напрямках, можна припустити наявність значної анізотропії електропровідності в кристалі $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$. Отримані результати задовільно корелюють з експериментальними даними.

-
- [1] Ae Ran Lim, Kye-Young Lim, *Solid State Sci.* **31**, 70 (2014).
- [2] M. Ben Bechir *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 153708 (2014).
- [3] M. Ben Bechir *et al.*, *J. Appl. Phys.* **116**, 214104 (2014).
- [4] Ae Ran Lim, *Solid State Commun.* **242**, 25 (2016).
- [5] I. Karbovnyk *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **70**, 443 (2009).
- [6] O. S. Kushnir, Y. I. Shopa, O. G. Vlokh, *Europhys. Lett.* **22**, 5, 389 (1993).
- [7] O. S. Kushnir *et al.*, *J. Phys.* **5**, 4759 (1993).
- [8] S. A. Sveleba *et al.*, *Crystallogr. Rep.* **55**, 4, 652 (2010).
- [9] S. Sveleba *et al.*, *Ukr. J. Phys.* **53**, 1098 (2008).
- [10] S. Sveleba *et al.*, *Acta Phys. Pol. A* **114**, 791 (2008).
- [11] V. Y. Kurylyak, O. V. Bovgyra, V. Y. Stadnyk, *J. Appl. Spectroscop.* **82**, 755 (2015).
- [12] S. Velgosh *et al.*, *Solid State Ion.* **188**, 31 (2011).
- [13] O. V. Bovgyra *et al.*, *Condens. Matter. Phys.* **10**, 39 (2007).
- [14] O. V. Bovgyra, V. I. Stadnyk, O. Z. Chyzh, *Phys. Solid State* **48**, 1268 (2006).
- [15] X. Gonze *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582, (2009).
- [16] S. V. Syrotyuk *et al.*, *Condens. Matter. Phys.* **19**, 4, 43703 (2016).
- [17] A. B. S. Curtiss, G. T. Musie, D. R. Powell, *Acta Crystallogr. E* **64**, m183 (2008).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, A1133 (1965).
- [20] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [22] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).
- [23] J. Andzelm, D. King-Smith, G. Fitzgerald, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 321 (2001).
- [24] A. Abu El-Fadl, A. M. Nashaat, *Open Mat. Sci. J.* **9**, 162 (2015).
- [25] Zhao Yinn, Yan Jinliang, Xu Chengyang, *J. Semicond.* **36**, 0120031 (2015).
- [26] Д. І. Бледкан, В. В. Фролова, К. Є. Глухов, *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. фіз.* **25**, 8 (2009).
- [27] M. Chylii *et al.*, *J. Phys. Stud.* **22**, 1301 (2018).

THE BAND ENERGY STRUCTURE OF $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ CRYSTALS

I. M. Kunyio¹, A. I. Kashuba^{1,2}, I. V. Karpa¹, V. B. Stakhura², S. A. Sveleba¹, I. M. Katerynychuk¹,
I. S. Holyns'kyi¹, T. I. Vozniak¹, M. V. Kovalenko²

¹*Electronics and Computer Technology Faculty, Ivan Franko National University of Lviv
107, Tarnavski St., Lviv, UA-79017, Ukraine*

²*Physics Faculty, Ivan Franko National University of Lviv
8, Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

The A_2BX_4 type crystals (with $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, and $\text{N}(\text{CH}_3)_4$; $B = \text{Se}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$, and Fe ; and $X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$, and F) have been interesting because of their incommensurately modulated structures and the successive phase transitions. Most of these materials exhibit many physical properties related to ferroelectric and commensurate or incommensurate phase transitions. A_2BX_4 crystal family shows many physical properties suitable for several applications such as temperature and humidity sensors. Significant attention is currently paid to $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2M\text{Cl}_4$ ($M =$ divalent metal) compounds due to the several phase transitions exhibited by such materials below 300 K. The band structure of crystals must be clearly understood in order to study phase transitions using optical spectroscopy and luminescence and to analyze and interpret the spectra. The band-energy structure of $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ crystals has not been calculated. Extensive experimental investigations of these crystals have not produced a body of data capable of supporting the traditional empirical calculation. Therefore, reliable information about the band-energy spectrum and transition mechanism of $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ single crystals can only be obtained from calculations based on first principles.

The energy band structure of $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ is calculated from the first principles within both the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). The band structure and density of states were calculated using a pseudopotential method in the framework of density functional theory. Optical absorption edge in $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ is found to be formed predominantly by ZnCl_4 tetrahedra transitions. The highest valence band for the $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ compound consists of $3p$ Cl, Zn and $4d$ Zn orbitals. The lowest conduction bands are filled by s N, H, Zn, Cl and p C, N, Zn, Cl states. The effective mass of an electron and a hole have been determined using the first-principle calculations of band energy structure. The experimental and theoretical results are in good agreement.