

УДК 537.529, 541.57, 537.226

PACS number(s): 71.25.Tn, 71.20.-e, 61.50.Lt

ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР КРИСТАЛА InCl У РІЗНИХ СТРУКТУРНИХ ТИПАХ

О. Бовгира, М. Охримчук, А. Франів

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: bovgyra@gmail.com

На основі самоузгодженого розрахунку методом псевдопотенціалу визначено зонно-енергетичні діаграми та розподіли густини електронних станів кристалів InCl у двох структурних модифікаціях. З'ясовано, що для проведення першопринципних досліджень електронного спектра кубічного InCl доцільно користуватись ультрам'якими псевдопотенціалами Вандербільта та узагальненою градієнтною апроксимацією для опису потенціала електрон-електронної взаємодії. Встановлено генетичне походження зон валентного комплексу та зменшення ширини забороненої зони під час фазового переходу від кубічного до орторомбічного структурного типу InCl .

Ключові слова: хлорид індію, зонно-енергетична структура, густина електронних станів.

Моногалогеніди катіонів із зовнішньою ns^2 -оболонкою зазвичай кристалізуються у структурі CsCl та у структурі ТП-типу. Хлорид індію є винятком із цього ряду. Для нього відомі дві модифікації. За кімнатної температури – це жовтого кольору кристал з просторовою симетрією $P2_13$, елементарна комірка якого містить 32 формульних одиниці. Монохлорид індію володіє фазовим переходом першого роду за температури 120°C вище від цієї температури актуальна вже червона модифікація ТП-типу з просторовою групою Smm .

Структурні дослідження кристалів монохлориду індію описано в [1] (кубічна фаза) та [2] (орторомбічний кристал). Спектр валентної зони InCl , отриманий засобами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [3], демонструє структуру, подібну до орторомбічних йодиду та броміду індію. Спектри поглинання плівкових зразків хлориду індію за азотної температури показали існування екситонного піка при 2,4 еВ. З'ясовано, що система InCl-InBr характеризується неперервним рядом твердих розчинів симетрії Smm у всій ділянці складів, а система InCl-InI належить до евтектичного типу. А зважаючи також на те, що сполуки одновалентного індію, взаємодіючи з розплавами солей інших металів, можуть утворювати комплекси різного складу та будови, знання електронної структури InCl необхідне для ефективного та цілеспрямованого пошуку електродитів для рафінування індію у різних середовищах.

Метою роботи є розрахунок зонно-енергетичної структури монохлориду індію у двох структурних модифікаціях із застосуванням різних теоретичних підходів.

Кристал, що знаходиться в основному стані, може бути описаний за допомогою рівняння Шредінгера, в якому враховано рух усіх електронів, усіх ядер, та взаємодію між ядрами та електронами. Ця задача практично не розв'язується, тому роблять певні наближення. Формалізм функціоналу електронної густини розроблено в роботах П. Хоенберга і В. Кона [4], В. Кона і В. Шема [5].

У загальному випадку цей формалізм при заданому наближенні для обмінного і кореляційного потенціалів визначає густину електронів і повну енергію системи.

Гамільтоніан електронної підсистеми твердого тіла має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (1)$$

де V – зовнішній потенціал, що створюється ядрами, U – енергія електрон-електронної взаємодії, T – кінетична енергія електронів.

Знаходячи енергію основного стану системи (шукаючи середнє значення гамільтоніана H за основними функціями ψ_0):

$$E = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d^3 r, \quad (2)$$

Енергія є однозначним функціоналом густини електронів:

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho), \quad (3)$$

$E_{ee}(\rho)$ – середня енергія електрон-електронної взаємодії (кулонівська взаємодія)

$$E_{ee}(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r', \quad (4)$$

$E_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційна енергія.

$$V(\rho) = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (5)$$

де $v(\mathbf{r})$ – ефективний потенціал, в полі якого розглядається рух кожного з електронів, $\rho(\mathbf{r})$ – густина електронів.

Застосовуючи до цього концепцію самоузгодженого поля, одержуємо, що густина електронів подається в такому вигляді:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i|^2, \quad (6)$$

З умови варіації функціонала одержуємо, що при точному значенні $\rho(\mathbf{r})$ – повна енергія є мінімальною і дорівнює енергії основного стану:

$$\delta \left(E - \sum_n E_n \int |\psi_n|^2 d^3 r \right) = 0, \quad (7)$$

або ж

$$\delta \left(E - E_n \int \rho(\mathbf{r}) d^3 r \right) = 0, \quad (8)$$

де E_n – множники Лагранжа, що формують спектр енергії одночастинкових станів.

Вводячи позначення:

$$\mu_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho}. \quad (9)$$

Варіаційну похідну від $T(\rho)$ заміняємо оператором кінетичної енергії:

$$\frac{\delta T(\rho)}{\delta \rho} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (10)$$

Шляхом самоузгодженого розв'язку набору одночастинкових рівнянь, варіаційний розв'язок рівняння (8) запишеться так:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_i(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + \mu_{xc}(\rho) \right) \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (11)$$

$\mu_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційний потенціал однорідного газу.

Для опису обмінно-кореляційного потенціалу використано метод узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). В методі GGA обмінно-кореляційний функціонал залежить від електронної густини та градієнта густини:

$$E^{xc-GGA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon^{xc-GGA}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) d^3r. \quad (12)$$

У декартових координатах обмінно-кореляційний потенціал записують

$$V^{xc-GGA}(\rho, \mathbf{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial \rho} - \sum_{i=1}^3 \nabla_i \frac{\partial}{\partial \nabla_i \rho} \right] \rho(\mathbf{r}) \epsilon^{xc-GGA}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|). \quad (13)$$

У статті застосовано подання цього потенціалу у вигляді Пердью–Бурке–Ернзергофа (PBE) [7].

Повний іонний потенціал $V_i(\mathbf{r})$ є сумою кулонівської та l – залежної частини:

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{core}(\mathbf{r}) + \sum_l \Delta V_l(\mathbf{r}) \hat{P}_l, \quad (14)$$

де $V_{core}(\mathbf{r})$ – потенціал ядра, P_l – проєкційний оператор для кутового моменту.

Зонно-енергетичні розрахунки проводилися у межах спільного формалізму теорії функціонала електронної густини із використанням нормозберігаючих та ультрам'яких псевдопотенціалів. Згідно з теорією псевдопотенціала сильний іонний потенціал можна замінити значно слабшим потенціалом – псевдопотенціалом, що описує усі яскраво виражені властивості руху валентних електронів у твердому тілі. У спробах визначити вплив іонного потенціалу на хвильову функцію валентних електронів однією з проблем є його розклад за плоскими хвилями. Потенціал вводять так, що багатоелектронну задачу замінюють задачею про самоузгоджене поле і всі електронні стани поділяють на остовні (каркас) та валентні. Остовні електрони виключаються із розгляду на припущення, що їх зарядова густина не реагує на зміни хімічного оточення.

Ми використовували ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [6].

Як засвідчує назва, ультрам'які псевдопотенціали досягають значно гладших (м'якших) псевдохвильових функцій, ніж нормозберігаючі псевдопотенціали. Як наслідок цього, для представлення таких псевдопотенціалів при збереженні точності розрахунків потрібно менший базис плоских хвиль.

У схемі побудови ультрам'яких псевдопотенціалів [6] повна електронна густина $\rho(\mathbf{r})$ поділяється на дві складові: жорстку і м'яку:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} \phi_{n\mathbf{k}}^*(r) \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ij}(\mathbf{r}); \quad (15)$$

$$\rho_{ij} = \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \beta_i | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \phi_{n\mathbf{k}} | \beta_j \rangle; \quad (16)$$

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i^*(r)\psi_j(\mathbf{r}) - \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}), \quad (17)$$

де $|\beta_i\rangle$ – локальні хвильові функції, що залежать від іонних позицій, $\psi_i(\mathbf{r})$ – реальні хвильові функції електронів, $\phi_i(\mathbf{r})$ – ультрам'які хвильові функції, побудовані без урахування умови збереження норми $Q_{ij}(\mathbf{r}) = 0$.

Для того, щоб отримати ультрам'які хвильові функції вводять нелокальний оператор перекриття:

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|; \quad (18)$$

$$\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle_R = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_R, \quad (19)$$

який змінює нелокальний оператор потенціалу.

Нехтування умовою $Q_{ij}(\mathbf{r}) = 0$ означає, що кожна хвильова функція $\psi_i(\mathbf{r})$ представлена псевдохвильовою функцією $\phi_i(\mathbf{r})$, на яку накладена лише умова збігу з $\psi_i(\mathbf{r})$ поза межами радіуса остова r_c .

Умова ортогональності хвильових функцій набуває вигляду

$$\langle \phi_{nk} | S | \phi_{mk} \rangle = \delta_{nm}. \quad (20)$$

Ця умова забезпечує рівність амплітуд реальної та псевдохвильової функцій.

Рівняння Кона–Шема для ультрам'яких псевдопотенціалів можна записати у вигляді

$$H |\phi_i\rangle_R = \epsilon_i S |\phi_i\rangle_R, \quad (21)$$

де H представлена як сума кінетичної енергії і локального потенціалу.

Тоді повна енергія

$$E_{tot} = \sum_{n,k} \langle \phi_{nk} | \left[T + V_{lok}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \right] | \phi_{nk} \rangle + E_H[\rho_v] + E_{xc}[\rho_v + \rho_c]. \quad (22)$$

Нові коефіцієнти D

$$D_{ij}^{ion} = \int d^3r V_{ion}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{r}). \quad (23)$$

Побудова ультрам'яких псевдопотенціалів відбувається за тим самим алгоритмом, що й для нормозберігаючих. Спочатку, проводять повний електронний розрахунок вільної атомної конфігурації. Тому отримуємо екранований потенціал V_{AE} . Далі розв'язуємо рівняння Шредінгера для сукупності випадкових власних значень ϵ_n

$$[T + V_{AE}(r)] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (24)$$

або

$$(T + V_{AE} - \epsilon_i) |\psi_i\rangle = 0. \quad (25)$$

Далі будують псевдохвильові функції і локальні функції

$$|\chi_i\rangle = (\epsilon_i - T - V_{loc}) |\phi_i\rangle, \quad (26)$$

$$B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle, \quad (27)$$

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij} |\chi_j\rangle. \quad (28)$$

Функції $|\phi_n\rangle$ задовольняють секулярне рівняння

$$\left[T + V_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \right] |\phi_{nk}\rangle = \varepsilon_i \left[1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \right] |\phi_{nk}\rangle; \quad (29)$$

$$D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}. \quad (30)$$

На завершення залишається “розекранувати” локальний потенціал і нелокальні коефіцієнти:

$$V_{loc}^{ion}(\mathbf{r}) = V_{loc}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu_{xc}(\mathbf{r}); \quad (31)$$

$$D_{ij}^0 = D_{ij} - \int d\mathbf{r} V_{loc}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{r}). \quad (32)$$

У цьому розрахунку як базисну систему функцій використано плоскі хвилі, за якими функція Блоха має вигляд:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}_n} a(\mathbf{G}_n, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n, \mathbf{r})}, \quad (33)$$

де $a(\mathbf{G}_n, \mathbf{k})$ – варіаційні коефіцієнти розкладу функцій Блоха за плоскими хвилями, \mathbf{k} – квазіімпульс, Ω – об’єм основної області кристала, яка містить N елементарних комірок, \mathbf{G}_n – вектори оберненої ґратки.

Рівняння (11) у зображенні плоских хвиль набуває вигляду:

$$\langle \mathbf{k}_i | H | \mathbf{k}_j \rangle = \frac{\mathbf{k}_i^2}{2} \delta_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_j} + \sum_{\mathbf{k}} S^k(\mathbf{q}) V_i^k(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) + V_H + V_{xc}, \quad (34)$$

де $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i$, $\mathbf{k}_j = \mathbf{k} + \mathbf{G}_j$, $\mathbf{q} = \mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j$.

Структурний фактор має вигляд:

$$S^k(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_s} \sum_{\nu} \exp(i\mathbf{q}\tau_{\nu}), \quad (35)$$

де τ_{ν} – вектор, що визначає положення ν -го іона сорту κ в елементарній комірниці з N_s іонами.

Згідно з (14) форм-фактор псевдопотенціалу іона сорту:

$$V_i^{\kappa}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) = \frac{1}{\Omega'} \int d^3r \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r}) \left\{ V_{core}^{\kappa}(\mathbf{r}) + \sum_l \Delta V_l^{\kappa}(\mathbf{r}) P_l \right\} \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{r}). \quad (36)$$

$\Omega' = \Omega / N_s$ – атомний об’єм, а P_l – проєкційний оператор для кутового моменту l .

Потенціал Хартрі визначаємо з рівняння Пуассона:

$$\Delta V_H = 4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}), \quad (37)$$

звідки:

$$V_H = \frac{4\pi}{|q|^2} \rho(\mathbf{r}), \quad (38)$$

де

$$V_H(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega'} \int_{\Omega'} d^3r e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} V_H(\mathbf{r}), \quad (39)$$

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega'} \int_{\Omega'} d^3r e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}). \quad (40)$$

$$V_{xc} = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \mu_{xc}(\mathbf{r}). \quad (41)$$

Розподіл заряду електронів розраховується на основі отриманих за результатами зонних обчислень хвильових функцій валентних станів $\psi_{nk}(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e}{\Omega} \sum_n \int_{3B} |\psi_{nk}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k}, \quad (42)$$

де Ω – об'єм зони Брілюена, а N_{vb} – загальне число валентних зон.

Безпосереднє обчислення інтегралу (42) вимагає значних комп'ютерних ресурсів, тому для наближеного розрахунку $\rho(\mathbf{r})$ доцільно використати схему Монкхорста і Пака [8], які запропонували метод, що дозволяє розраховувати середнє по зоні Брілюена значення \bar{f} для функції $f(k)$ при певній сукупності спеціальних точок у k -просторі. Спеціальні точки розподілені рівномірно у зоні Брілюена, рядки або стовпці k -точок розміщуються паралельно до векторів оберненої ґратки.

З метою вибору адекватних методик для теоретичного дослідження зонно-енергетичної структури кристалів InCl у кубічній модифікації розраховано зонну діаграму орторомбічного InCl із використанням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта та узагальненої градієнтної апроксимації (метод GGA) для опису обмінно-кореляційного потенціалу.

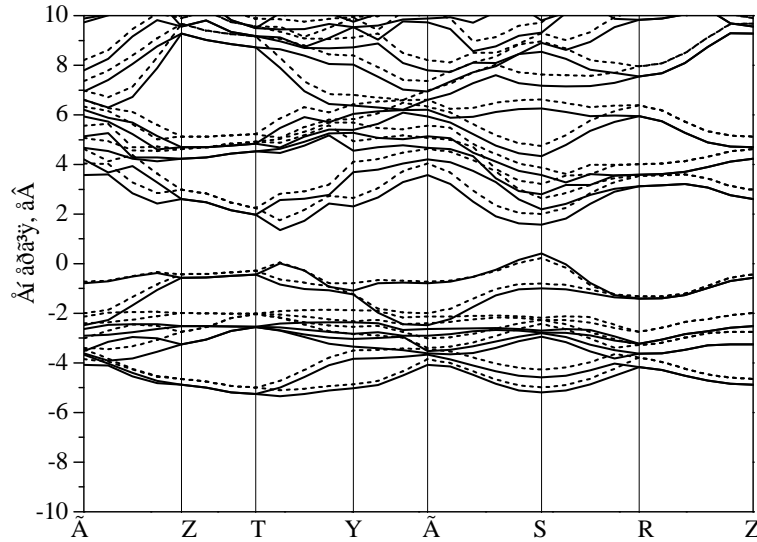


Рис. 1. Зонно-енергетична діаграма орторомбічного InCl з використанням різних псевдопотенціалів: нормозберігаючих – суцільні лінії, ультрам'яких – пунктирні лінії

На рис. 1 показано зонні діаграми орторомбічного InCl, отримані з використанням різних псевдопотенціалів: нормозберігаючих [9] та ультрам'яких. Бачимо, що в обох випадках дисперсія зон залишається однаковою; незначно змінюється енергетичне

положення окремих в'язок зон валентного комплексу; у випадку ультрам'яких псевдопотенціалів отримано більше значення ширини забороненої зони E_g , що із врахуванням стандартного заниження E_g в межах методу локальної густини, вказує на доцільність використання саме цих псевдопотенціалів у подальших розрахунках. На рис. 2 приведено зонні діаграми орторомбічного InCl, отримані з використанням різних апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу. Отримані результати практично ідентичні, проте варто відзначити незначне зростання ширини забороненої зони E_g .

Отже, для подальших розрахунків будемо використовувати узагальнену градієнтну апроксимацію (GGA) для опису потенціалу електрон-електронної взаємодії.

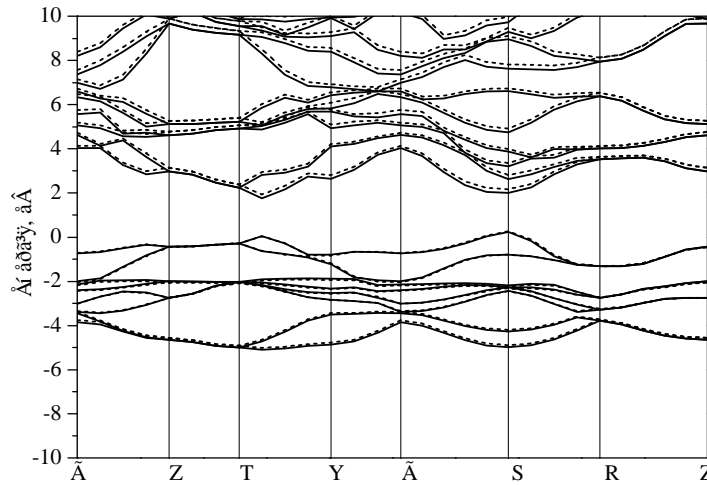


Рис. 2. Зонно-енергетична діаграма орторомбічного InCl з використанням різних методів опису обмінно-кореляційного потенціалу: LDA – суцільні лінії, GGA – пунктирні лінії

Зонно-енергетична діаграма кубічної модифікації InCl визначалась із використанням як модельних іонних потенціалів ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербильта. Вибір цих псевдопотенціалів зумовлений не лише кращим узгодженням отримуваних результатів із даними експерименту, але також й тим, що для представлення цих псевдопотенціалів потрібно менший базис плоских хвиль. Розрахунки проведено у базисі 6190 плоских хвиль ($E_{cut} = \frac{1}{2} G_{max}^2 = 320 eV$ – гранична кінетична енергія). Для визначення самоузгодженого потенціалу знадобилось виконати 9 ітераційних циклів. Після цього для визначення зонно-енергетичної діаграми $E(k)$ значення енергій протабульовано в точках, які локалізовані на гранях та високосиметричних лініях незвідної частини зони Бріллюена (рис. 3).

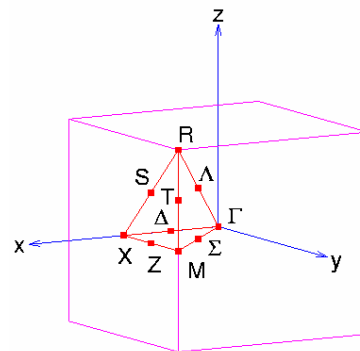


Рис. 3. Зона Бріллюена для простої кубічної ґратки

На рис. 4 отриману зонно-енергетичну діаграму зображено вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена.

Оскільки елементарна комірка кубічного InCl містить 32 формульних одиниці, у валентному комплексі отримуємо 160 енергетичних зон. Бачимо відносно слабку дисперсію зон у k -просторі; ширина забороненої зони становить 2,36 еВ, що узгоджується з експериментальними даними, отриманими із спектра відбивання, в якому екситонний пік знаходиться при 2,40 еВ.

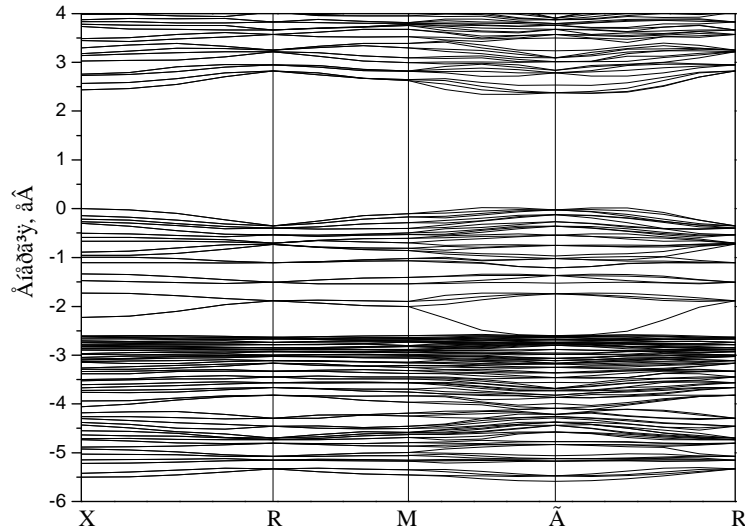


Рис. 4. Зонно-енергетична діаграма кубічного InCl

Для того, щоб оцінити модифікацію електронного спектра при фазовому структурному переході, перейдемо до розгляду розподілу повної густини електронних станів та парціальних внесків у неї окремих орбіталей.

Керуючись зонною діаграмою, було розраховано густину електронних станів $N(E)$ InCl. З іншого боку про густину станів інформує рентгенівський фотоелектронний спектр [3]. Розраховані контури густини станів $N(E)$ підлягали гаусовому розширенню, що проводиться для врахування експериментального розділення та ефектів часу життя електронів.

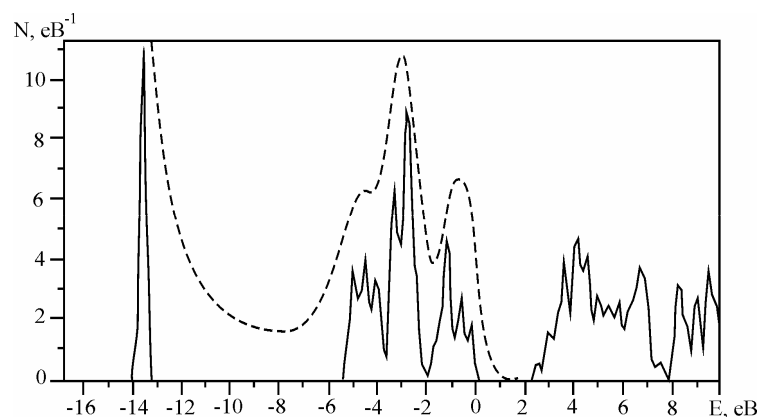


Рис. 5. Густина станів $N(E)$ та рентгенівський фотоелектронний спектр InCl. Суцільною лінією позначено розраховану густину станів $N(E)$, штриховою – рентгенівський фотоелектронний спектр

Для зонно-енергетичної діаграми $E(\mathbf{k})$ орторомбічного хлориду індію розрахована повна густина станів $N(E)$ показана на рис. 5, де вона порівнюється з рентгенівським фотоелектронним спектром. Основні $4d$ -піки індію, що знаходяться на шкалі енергії зв'язку в області -17eV не відображені на $N(E)$ кривій, оскільки при розрахунку відповідні орбіталі були включені в «заморожене» ядро.

На рис. 6 порівнюються розподіли повної густини станів кристалів InCl у різних структурних модифікаціях.

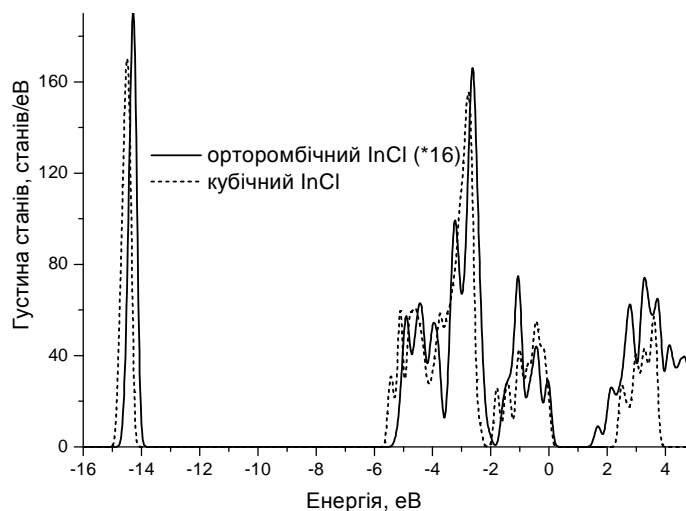


Рис. 6. Повна густина станів $N(E)$ InCl у різних структурних модифікаціях

Розподіл в'язок зон валентного комплексу залишається майже незмінним; спостерігається зменшення ширини забороненої зони при переході від кубічної до орторомбічної фази.

Аналіз парціальних внесків (рис. 7–9) в електронну густину дав змогу ідентифікувати генетичне походження різних зон валентного комплексу.

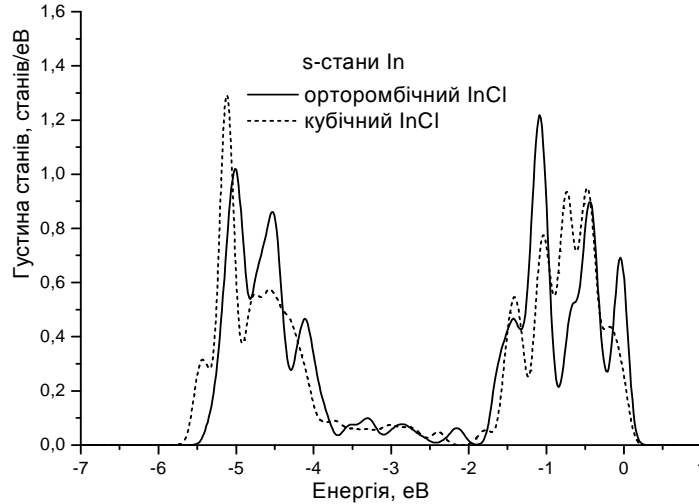


Рис. 7. Густина станів $N(E)$ утворених s -орбіталями індію

Валентні зони, розміщені поблизу -14 eV, показують локалізацію заряду на іонах аніона. Огляд внесків зонних станів при зміні k вказує на участь в створенні цих зон лише незв'язаних s -електронів галогена, про що свідчить й основний характер дисперсії цих зон. Бачимо, що енергетичне положення незначно змінюється, залежно від структурного типу кристала.

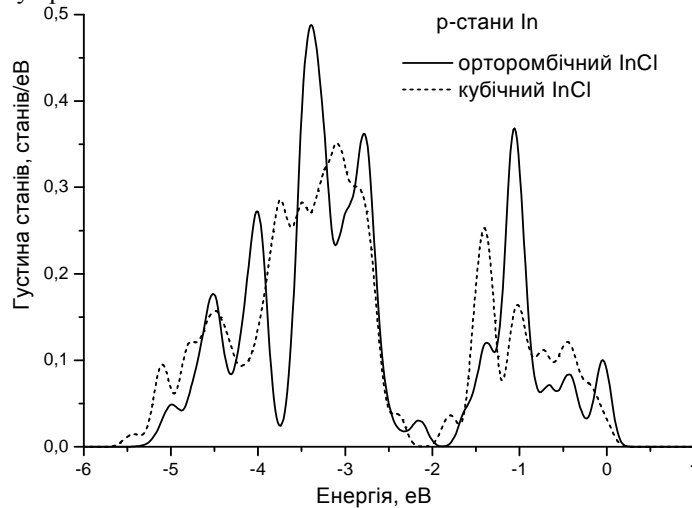


Рис. 8. Густина станів $N(E)$ утворених p -орбіталями індію

Утворення наступної в'язки зон, що диспергують біля енергетичної позначки -5 eV, походить вже від внесків обох іонів. Характер цих зон зумовлений зв'язуючою внутрішньомолекулярною взаємодією. У всьому k -просторі ці зони пов'язані з p -електронами хлору. Для представлень в усіх точках зони Бріллюена характерна

присутність s -електронів металу. Характерною для цих двох зон є також взаємодія між катіонами у напрямку Z , яка формує міжшарові зв'язки.

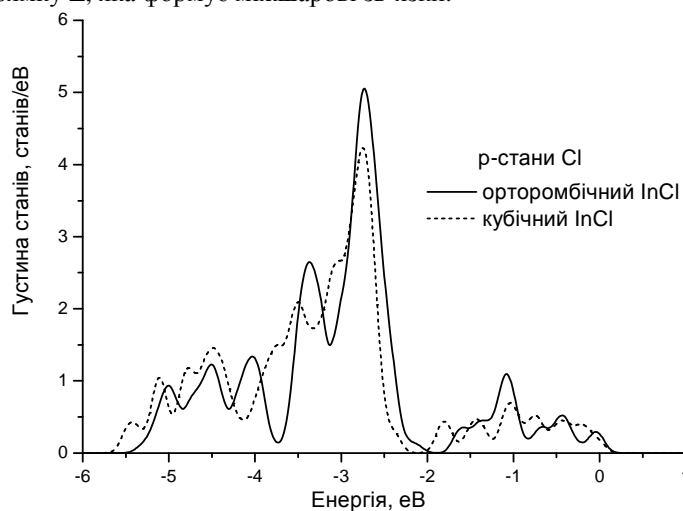


Рис. 9. Густина станів $N(E)$ утворених p -орбіталями хлору

Третя в'язка зон в області від $-2,5$ до -4 еВ подібно до першої є теж практично аніонної природи. Їх формують однаковою мірою p_x -, p_y - p_z - орбіталі хлору. Останні зони, які формують вершину валентного комплексу, походять від s -орбіталі In та p_y -орбіталей Cl.

На основі самоузгодженого розрахунку із використанням ультрам'яких псевдопотенціалів та узагальненої градієнтної апроксимації для опису потенціалу електрон-електронної взаємодії визначено зонно-енергетичні діаграми та розподіли густини електронних станів кристалів InCl у кубічній та орторомбічній фазах. Визначено характер розподілу станів для зон, що формують заборонений проміжок. Розраховані значення ширини забороненої зони задовільно корелюють із експериментальними даними. Визначено зменшення ширини забороненої зони під час фазового переходу від кубічного до орторомбічного структурного типу InCl. На основі вивчення парціальних внесків окремих груп зон у розподіл густини станів з'ясовано їх генетичне походження.

Отримані результати можуть стати основою подальшого аналізу механізмів фазових переходів та прогнозу оптичних властивостей кристалів InCl та твердих розчинів заміщення на їх основі.

1. *Van den Berg J. M.* The Crystal Structure of Room-Temperature Modification of Indium Chloride, InCl / J. M. Van den Berg // Acta Cryst. – 1966. – Vol. 20. – 905 p.
2. *Van der Vorst P. J. M.* The structures of yellow and red indium monochloride / P. J. M. Van der Vorst, G. G. Verschoor, W. J. A. Maaskant // Acta Cryst. B. – 1978. – Vol. 34. – P. 3333.
3. *Porte L.* Indium (I) halides valence band structure and stability in the $A^{III}B^{VII}$ compounds: an XPS study / L. Porte // Solid State Commun. – 1982. – Vol. 42, N 2. – P. 85–88.
4. *Hohenberg P.* Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B. – 1964. – Vol. 136, N 3. – P. 864–871.

5. *Kohn W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, W. Sham // *Phys. Rev. A.* – 1965. – Vol. 140, N 4. – P. 1133–1138.
6. *Vanderbilt D.* Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism / David Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41, N 11. – P. 7892–7895.
7. *Perdew J. P.* Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.
8. *Monkhorst H.J.* Special points for Brillouin-zone integration / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13. – P. 5188–5192.
9. *Колінько М. І.* Параметри електронного спектра орторомбічних монокристалів хлориду індію / М. І. Колінько, А. Г. Невідомський // *Журн. фіз. досліджень.* – 2000. – Т.4, № 4. – С. 437–447.

ENERGY BAND SPECTRA OF InCl CRYSTALS IN DIFFERENT STRUCTURAL TYPES

O. Bovgyra, M. Ohrymchuk, A. Franiv

*Ivan Franko Lviv National University
Kyrylo and Mefodij Str., 8, UA–79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bovgyra@gmail.com*

The energy band diagrams and density of states spectra of InCl crystals in different structural types has been obtained from the selfconsistent calculations using a pseudopotential method. For the ab initio investigations of the cubic InCl electronic structure reasonable to employ ultrasoft pseudopotentials and GGA approximation for electron-electron interaction. The generic origin of valence bands and reducing of energy gap width during phase transition from cubic to orthorhombic structural type of InCl are revealed.

Key words: indium chloride, energy band structure, density of states.

ЗОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛА InCl В РАЗНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПАХ

О. Бовгира, М. Охримчук, А. Франив

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: bovgyra@gmail.com*

На основе самосогласованого расчета методом псевдопотенциала определено зонно-энергетические диаграммы и распределения плотности электронных состояний кристаллов InCl в двух структурных модификациях. Показано, что для проведения первопринципных исследований электронного спектра кубического InCl целесообразно использовать ультрамягкие псевдопотенциалы Вандербиля и обобщенной градиентной аппроксимацией для описания потенциала электрон-электронного взаимодействия. Установлено генетическое происхождение зон валентного комплекса и уменьшение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе от кубического до орторомбического структурного типа InCl.

Ключевые слова: хлорид индия, зонно-энергетическая структура, плотность электронных состояний.

Стаття надійшла до редколегії 01.02.2010

Прийнята до друку 07.06.2010