УДК 538.911; 538.911; 538.958
PACS 78.20.Bh, 71.15.Mb, 71.20.-b

<https://doi.org/10.30970/vph.58.2021.16>

Структурні, електронні та оптичні властивості мультифероїків групи $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$

О. Бовгира, М. Коваленко,
В. Капустяник, О. Козаченко

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: oleh.bovyra@lnu.edu.ua*

Проведено дослідження, в межах теорії функціоналу густини, структурних, електронних та оптичних властивостей сполук ряду $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$, у яких $n = 0, 1, 2, \dots$, а також сполуки $CuCl_4(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2$, використовуючи різні наближення для обмінно-кореляційного потенціалу. Отримані теоретичні рівноважні параметри ґратки та іонні позиції в елементарній комірці задовільно корелюють з експериментальними даними. Дослідження електронного спектру показало, що вершина валентної зони побудована октаедричними комплексами $CuCl_4$, тоді як дно зони провідності формують органічні компоненти кристалу, зокрема s - p -стани алкільних груп. Підтверджено, що максимуми в спектрах оптичних функцій в області до 4 еВ є смугами перенесення заряду, пов'язаними з переходами $p-Cl(e_u) \rightarrow d-Cu(d_{x^2-y^2})$. Малоінтенсивні широкі смуги у спектрі поглинання в області 700–900 нм пов'язуються з $d-d$ переходами в іоні Cu^{2+} .

Ключові слова: мультифероїки, теорія функціоналу густини, зонно-енергетична структура, оптичні властивості.

1. Вступ

Гібридні органічно-неорганічні кристали групи A_2BX_4 викликають значне зацікавлення завдяки наявності низки фазових переходів, зокрема, в сегнетоелектричні, сегнетоеластичні, феромагнітні, суперіонні та інші фази [1, 2]. Серед шаруватих перовскітних сполук такого типу найбільше досліджені експериментально кристали $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2BCl_4$, у яких $n = 0, 1, 2, \dots$ [2, 3] (B – катіони дво-валентних металів Cu , Co , Mn , Pb , Sn тощо). Проте теоретичних досліджень структури та фізичних властивостей цієї групи кристалів є обмаль. Так, у роботі [4] вперше проведено розрахунки в межах теорії функціоналу густини (DFT) з включенням одночастинкової кулонівської взаємодії електронних та магнітних властивостей трьох матеріалів: $(NH_4)_2CuCl_4$ та гібридних органічно-неорганічних

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ і $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$. Деякі дослідження зонно-енергетичного спектру кристалів A_2BX_4 наведені і в роботах [5–7]. Проте, до цього часу не з'ясовані зонно-енергетичний спектр та особливості структури таких матеріалів і, таким чином, є необхідність проведення теоретичного дослідження таких гібридних структур, зокрема встановлення впливу вибору обмінно-кореляційного функціоналу на розраховані параметри їхніх структурних та електронних властивостей. Тому в цій роботі ми провели першопринципні дослідження структурних, електронних та оптичних властивостей сполук ряду $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ з $n = 0, 1, 2$, а також сполуки $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$.

2. Методика розрахунків

Оптимізацію геометрії структур та зонно-енергетичні розрахунки проведено в програмному пакеті Quantum-Espresso [8]. Як іонні псевдопотенціали використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [9]. Використання для розрахунків енергетичної структури ультрам'яких псевдопотенціалів зумовлює не лише краще узгодження отримуваних результатів з даними експерименту, але для представлення цих псевдопотенціалів потрібно менший базис плоских хвиль, що приводить до скорочення часу комп'ютерних розрахунків. Для обмінно-кореляційного потенціалу використано наближення узагальнених градієнтів (GGA), та це ж наближення з поправками Габбарда (GGA+U) для d -орбіталей іонів міді. Метод GGA+U був використаний для врахування кореляційних ефектів, зумовлених наявністю в структурі атомів перехідних металів, зокрема атомів Cu. Зазвичай значення параметра U для d -орбіталей Cu варіюється від 6 еВ до 10 еВ, і у нашому дослідженні встановлено, що $U = 7,5$ еВ добре відтворює для досліджуваних сполук константу магнітної обмінної взаємодії в межах шарів із октаедрів CuCl_6 . Отримане значення параметра U добре узгоджується із теоретичними роботами [4, 7].

Для структурних моделей кристалічних фероїків проведено оптимізацію (релаксацію) геометрії (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною). Оптимізація здійснювалася за ефективним алгоритмом Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [10–13]. Симетричні обмеження не застосовувалися під час структурної оптимізації. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими $0,02$ еВ/Å.

3. Результати та їх обговорення

Сполуки $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ кристалізуються в орторомбічній ґратці з просторовою групою симетрії $Cmca$ і параметрами ґратки $a = 15,46$ Å, $b = 7,20$ Å та $c = 7,20$ Å [14]. Варто відзначити, що відповідна структура у [14] описана без врахування присутності атомів водню в комірі кристала. На рис. 1 представлено оптимізовану структурну модель цього кристала. Встановлено, що в результаті оптимізації симетрія понижується до групи $P21/c$ (відповідна симетрія притаманна для споріднених сполук $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ та $(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CuCl}_4$), октаедри CuCl_6 повертаються вздовж осі c кристала. У теоретичній роботі [4] оптимізація геометрії

кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$, із врахуванням присутності атомів водню, приводить до симетрії $Pbca$. У моноклінній структурі $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (просторова група симетрії

Рис. 1: Оптимізовані структурні моделі $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ (ліворуч) та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (праворуч)

$P21/c$] [15] спостерігаємо деформовані ефектом Яна-Теллера октаедри CuCl_6 (рис. 1). Сполука $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ кристалізується в орторомбічній структурі з просторовою групою симетрії $Pbca$ (рис. 2) [16]. Сполука $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$ за Т

Рис. 2: Оптимізована структурна модель $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

$= 100$ К також кристалізується у просторовій групі симетрії $Pbca$ (рис. 3) [17]. Відстань між двома неорганічними площинами становить приблизно 2 нм. Октаедри CuCl_6 також zdeформовані і нахилені вздовж осі a -кристала.

У таблиці 1 наведено експериментальні та теоретично розраховані значення рівноважних параметрів a , b і c ґратки та кута γ між осями a і b досліджуваних

фероїків (кути між іншими осями становлять 90°). Для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ дані подані для примітивної комірки. Розраховані значення параметрів ґратки кристалів відрізняються від експериментальних параметрів у межах 3%, а позиції іонів відрізняються від відповідних експериментальних даних не більше ніж на 4%. Розбіжність теоретично отриманих параметрів a , b і c ґратки порівняно з експериментом зумовлена нехтуванням нульових коливань та завищенням величини енергії зв'язку у межах формалізму теорії функціоналу електронної густини. Невідповідність у довжинах зв'язку метал-ліганд пов'язана з проблемами, властивими опису системи з відповідними Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями.

Рис. 3: Оптимізована структурна модель $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$

Табл. 1: Експериментальні та теоретичні рівноважні структурні параметри кристалів

	$(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$		$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$		$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$		$\text{CuCl}_4(\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3)_2$	
	Експер. [14]	Теор.	Експер. [15]	Теор.	Експер. [16]	Теор.	Експер. [17]	Теор.
a , Å	8,5272	8,5188	7,155	7,186	21,180	20,46	7,2099	7,223
b , Å	8,5272	8,537	7,424	7,622	7,470	7,383	7,2664	7,135
c , Å	7,20	7,327	9,814	9,891	7,350	7,247	38,238	36,945
γ , °	130,06	127,09	109,18	107,24	90	90	90	90

Моделювання в межах теорії функціоналу густини дозволяє проводити розрахунки повної енергії для довільних кристалічних структур. Отож, ми можемо деформувати отриману рівноважну структуру, визначити повну енергію кристала і, з отриманих результатів, визначити пружні константи. Пружні константи є пропорційними до коефіцієнта другого порядку в поліноміальному розкладі повної енергії як функції параметра деформації δ .

Ми визначаємо лінійні комбінації пружних констант, змінюючи вектори ґратки $\mathbf{R}$ відповідно до правила $\mathbf{R}' = \mathbf{R}\mathbf{D}$. Тут $\mathbf{R}'$ – це матриця, яка містить компоненти деформованої ґратки і $\mathbf{D}$ – симетрична матриця деформацій. При розрахунках ми розглядаємо тільки малі деформації, які не виходять за межу пружності кристала. Для того щоб визначити дев'ять незалежних пружних констант, потрібно застосувати дев'ять різних деформацій кристала. Наприклад, для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ отримано такі значення пружних констант C_{ij} , ГПа: $C_{11} = 27,12$; $C_{22} = 3,77$; $C_{33} = 11,43$; $C_{44} = 4,65$; $C_{55} = 2,26$; $C_{66} = 4,82$; $C_{12} = 16,83$; $C_{13} = 12,50$; $C_{23} = 13,58$. Об'ємний модуль тиску для цього кристалу становить 16,8 ГПа. Подібні значення пружних констант отримано для сполуки $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (C_{ij} , ГПа): $C_{11} = 26,30$;

$C_{22} = 10,45$; $C_{33} = 29,58$; $C_{44} = 4,70$; $C_{55} = 1,80$; $C_{66} = 6,47$; $C_{12} = 7,75$ $C_{13} = 10,59$; $C_{23} = 10,23$. Об'ємний модуль тиску для цього кристалу становить 14,3 ГПа. Якщо ці значення порівняти зі значенням об'ємного модуля тиску скла (35–50 ГПа) та алмазу (443 ГПа), то бачимо, що сполуки $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ і $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ є доволі м'якими матеріалами.

Для підтвердження отримання оптимізованих структурних моделей у рівноважному стані, проведено аналіз коливних спектрів, зокрема, і на відсутність від'ємних частот коливань. Наприклад, на рис. 4 представлено результати розрахунку інфрачервоного (ІЧ) спектру кристала $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ і найбільш інтенсивні коливальні моди.

Рис. 4: ІЧ – спектр кристалів $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$. 1–4 – моди коливань.

Для найбільш властивих мод наведена структура зміщень атомів у фазах коливань $+\pi/2$ і $-\pi/2$. Нормальні коливання за формою можна розділити на валентні (змінюються довжини міжатомних зв'язків) і деформаційні (змінюються валентні кути). Характер нормальних коливань складної багатоатомної системи визначається властивостями її симетрії. Кожне коливання являє собою коливання всіх атомів. Однак часто коливання локалізовані переважно в окремих частинах комірки або в групах атомів і зв'язків, що дозволяє виокремити характеристичні групи коливань. Зокрема, в ІЧ-спектрі кристалів $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ виділяємо 4 інтенсивні моди коливань (рис. 4): 1) згинні коливання атомів групи NH_3 у поєднанні з коливаннями атомів Cu вздовж осі c кристала; 2) коливання вздовж внутрішньомолекулярного зв'язку C-N ; 3) коливання атомів групи CH_3 вздовж C-H зв'язків; 4) коливання атомів C-H зв'язків вздовж осі b кристала.

Використовуючи отримані теоретичні параметри ґратки, провели обчислення зонної структури кристалів у рівноважному стані, використовуючи наближення GGA. На рис. 5 зображено повні зонно-енергетичні діаграми сполук ряду $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($n = 0, 1, 2$) вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена. Простежуємо притаманне для розрахунків у формалізмі теорії функціоналу щільності заниження величини енергетичної щільності.

Структура зонно-енергетичних діаграм досліджуваних фероїків є подібною, дисперсія зон валентного комплексу є незначною. Вершина валентної зони та дно зони

Рис. 5: Електронний енергетичний спектр кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ та $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

провідності локалізовані у Г-точці k -простору, тобто найменша заборонена щілина має прямозонний характер. Зазначимо, що рівень Фермі (його положення відповідає рівню 0 eV) зміщений у валентну зону.

Рис. 6: Розподіли повної і парціальних функцій густини станів кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної густини станів (рис. 6 – 7) та парціальних внесків окремих зон в електронну густину дозволив визначити генезис валентних зон кристалів. Найглибші зони в енергетичному спектрі в околі -19 eV походять від s -орбіталей NH_3 та карбону (C), стани в області -14 eV формуються s -орбіталями хлору (Cl). Стани групи NH_3 розташовані в глибині валентного комплексу (область від -12 до -4 eV). Вершина валентної зони побудована кластерами CuCl_4 , тоді як дно зони провідності формують органічні компоненти кристалу (s - p -стани алкільних груп). Домінантними станами вершини валентної зони є d -орбіталі іонів Cu, гібридизовані із p -станами іонів Cl. Також s - p стани іонів Cu домішуються до нижніх станів зони провідності.

Рис. 7: Розподіли повної і парціальних функцій густини станів кристалів $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ та $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$

Також проведено дослідження спин-поляризованого електронного спектру фероїків, використовуючи для обмінно-кореляційного потенціалу наближення узагальнених градієнтів з поправками Габбарда (GGA+U) для d -орбіталей іонів міді ($U = 7,5$ eV). На рис. 8 – 9 наведено спин-поляризовані (чорні лінії – спин вниз, червоні лінії – спин вгору) зонно-енергетичні діаграми та розподіли парціальної густини станів (d -рівнів Cu та p -рівнів Cl) кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ та $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$.

Головною рисою отриманих зонно-енергетичних діаграм розглянутих сполук є слабка дисперсія зон валентного комплексу, що можна пояснити відносно низькою густиною цих кристалів, і, відповідно, великими міжатомними відстанями, що при-

водить до відносно малого впливу кристалічного поля на розподіл електронних станів. Нижні зони провідності відображають вплив кристалічного поля і характеризуються помітнішою дисперсією, що вказує на високу рухливість електронів.

Рис. 8: Спін-поляризовані (чорні лінії – спін вниз, червоні лінії – спін вгору) зонно-енергетичні діаграми та розподіли парціальної густини станів (d -рівнів Cu та p -рівнів Cl) кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$. Пунктирною лінією відзначено розташування рівня Фермі

Рис. 9: Спін-поляризовані (чорні лінії – спін вниз, червоні лінії – спін вгору) зонно-енергетичні діаграми та розподіли парціальної густини станів (d -рівнів Cu та p -рівнів Cl) кристалів $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ та $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$. Пунктирною лінією відзначено розташування рівня Фермі

Вище від рівня Фермі простежуємо напівзаповнені $d_{x^2+y^2}$ – орбіталі атомів Cu для станів зі спіном вгору, частково гібридизовані з p -станами атомів

Cl. Їхнє енергетичне розташування для кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ становить 0,84 eV, для $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ – 0,86 eV, для $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ – 0,83 eV та для $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$ – 0,90 eV.

Дно зони провідності відносно рівня Фермі розташоване на енергетичних відмітках: для $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ – 3,91 eV, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ – 4,66 eV, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ – 4,49 eV та $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$ – 3,22 eV. Відповідні значення міжзонних інтервалів становлять: $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ (3,07 eV), $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (3,80 eV), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (3,66 eV) та $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$ (2,32 eV).

Далі ми провели дослідження оптичних властивостей низки кристалічних фероїків. Усі оптичні функції досліджуваних сполук, розраховані з використанням наближення GGA+U, представлені на рис. 10. Як видно з рисунків, існує анізотропія оптичних властивостей у спектрах між напрямками вздовж і поперек шарів CuCl_4 . Спектри ε_2 безпосередньо пов'язані зі зонно-енергетичною структурою і описують поглинаючу здатність сполук. Спектри ε_1 і відповідні спектри поглинання α , для всіх розглянутих фероїків в області від 0 до 4 eV (рис. 10) містять смуги перенесення заряду ліганд-метал у комплексах CuCl_4^{2-} .

Рис. 10: Спектри оптичних функцій для різної поляризації світла кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ та $\text{CuCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2$, розраховані методом GGA+U

Аналіз парціальних розподілів густини станів показує, що смуги, позначені на розрахованих спектрах поглинання (рис. 11) цифрами 1 і 2, пов'язані з переходами $p\text{-Cl}(e_u) \rightarrow d\text{-Cu}(d_{x^2-y^2})$. Широкі смуги малої інтенсивності в області 700–900 нм пов'язані з $d\text{-}d$ переходами в іоні Cu^{2+} ($\text{Cu}(d_{xz,yz}) \rightarrow \text{Cu}(d_{x^2-y^2})$, $\text{Cu}(d_{xy}) \rightarrow \text{Cu}(d_{x^2-y^2})$ та $\text{Cu}(d_{z^2}) \rightarrow \text{Cu}(d_{x^2-y^2})$), що добре узгоджується з результатами попередніх експериментальних і теоретичних досліджень [18, 19].

Рис. 11: Спектри поглинання в області смуг перенесення заряду всередині комплексів CuCl_4 кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$, розраховані методом GGA+U. Енергетична діаграма переходів у комплексі $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Висновки

На основі методів теорії функціоналу густини проведено самоузгоджені розрахунки повної енергії, рівноважних структурних параметрів та атомних характеристик кристалічних комплексних сполук алкіламонієвої групи на основі хлориду міді $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($n = 1-3$) з гібридною шаруватою структурою типу перовскітів. Отримані теоретичні рівноважні параметри ґратки та іонні позиції в елементарній комірці задовільно корелюють з експериментальними даними. Обчислено енергії напруження для дев'ятох деформацій ґратки кристалів, на основі яких отримано компоненти тензора пружних констант, пружної податливості, модулі Юнга.

На основі першопринципних розрахунків отримано коливні спектри досліджуваних систем. Проаналізовано моди нормальних коливань, що відповідають пікам в отриманих спектрах. Розраховані спектри можуть бути використані для інтерпретації експериментальних спектрів синтезованих кристалів.

Використовуючи рівноважні параметри ґратки, проведено розрахунки в наближенні GGA+U електронної структури, повної та локальних парціальних густин станів, діелектричних та оптичних функцій кристалів досліджуваних сполук з гібридною шаруватою структурою типу перовскітів. Вершина валентної зони побудована октаедричними комплексами CuCl_4 , тоді як дно зони провідності формують органічні компоненти кристалу ($s\text{-}p$ стани алкільних груп). Домінантними станами верши-

ни валентної зони є d -орбіталі іонів Cu, гібридизовані з p -станами іонів Cl. Також s - p стани іонів Cu домішуються до нижніх станів зони провідності. Розраховані спектральні залежності коефіцієнтів поглинання вказаних сполук відображають основні особливості на залежності уявної частини комплексної діелектричної проникності ε_2 . Підтверджено, що максимуми в спектрах оптичних функцій в області до 4 еВ є смугами перенесення заряду, пов'язаними з переходами $p\text{-Cl}(e_u) \rightarrow d\text{-Cu}(d_{x^2-y^2})$. Широки смуги з малою інтенсивністю в області 700–900 нм пов'язуються з d - d переходами в іоні Cu^{2+} ($\text{Cu}(d_{xz,yz}) \rightarrow \text{Cu}(d_{x^2-y^2})$, $\text{Cu}(d_{xy}) \rightarrow \text{Cu}(d_{x^2-y^2})$ та $\text{Cu}(d_{z^2}) \rightarrow \text{Cu}(d_{x^2-y^2})$).

Подяка

Робота виконана в рамках проекту «Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотовольтаїчні і сцинтиляційні матеріали» (реєстр. № 0120U104913), що фінансується Національним фондом досліджень України.

-
1. Lim A. R. Study of phase transition mechanisms in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ by static NMR and MAS NMR / Ae Ran Lim, Kye-Young Lim // Solid State Sci. — 2014. — Vol.31. — P. 70. Doi:10.1016/j.solidstatesciences.2014.03.004.
 2. Mitzi D. B. Design, Structure, and Optical Properties of Organic-Inorganic Perovskites Containing an Oligothiophene Chromophore / D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan // Prog. Inorg. Chem. — 1999. — Vol. 38. — P. 6246–6256. Doi:10.1021/ic991048k.
 3. Rao C. N. R. Hybrid inorganic–organic materials: a new family in condensed matter physics / C. N. R. Rao, A. K. Cheetham and A. Thirumurugan // J. Phys.: Condens. Matter — 2008.— Vol. 20. — P. 159801. Doi:10.1088/0953-8984/20/8/083202.
 4. Zolfaghari P. The electronic structure of organic-inorganic hybrid compounds / P. Zolfaghari, G. A. de Wijs, R. A. de Groot // J. Phys.: Condens. Matter — 2013.— Vol. 25.— P.295502. Doi:10.1088/0953-8984/25/29/295502.
 5. Kurlyak V. Y. Band Structure and Birefringence of RbKSO_4 Crystals / V. Y. Kurlyak, O. V. Bovgyra, V. Y. Stadnyk // J. Appl.Spectroscop. — 2015. — Vol. 82. — P. 755. Doi:10.1007/s10812-015-0176-y.
 6. Куньо І.М. Зонно-енергетична структура $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ / І.М. Куньо, А.І. Кашуба, І.В. Карпа, В.Б. Стахура, С.А. Свелеба, І.М. Катеринчук, І.С. Голинський, Т.І. Возняк, М.В. Коваленко // Журнал фізичних досліджень.— 2018.— Вип. 22, № 3. — С. 3301. Doi:10.30970/jps.22.3301.
 7. Ding J. Electronic and magnetic properties of an organic multiferroic: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ / J. Ding, H. Li, L. Wen, X. Kang, H. Li, J. Zhang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2013. — Vol. 346. — P. 91. Doi:10.1016/j.jmmm.2013.07.018.
 8. Giannozzi P. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, and M.Cococcioni // J. Phys. Condens. Matter.— 2017.— Vol. 29.— P. 465901. Doi:10.1088/1361-648X/aa8f79.

9. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B* – 1990.– Vol. 41.– P. 7892. Doi:10.1103/PhysRevB.41.7892.
10. Broyden C.G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms: 2. The New Algorithm / C.G. Broyden // *IMA Journal of Applied Mathematics* – 1970.– Vol. 6, №3.– P. 222. Doi:10.1093/imamat/6.3.222.
11. Fletcher R. A new approach to variable metric algorithms /R. Fletcher // *The Computer Journal* – 1970.– Vol. 24(3).– P. 23. Doi:10.1093/comjnl/13.3.317.
12. Goldfarb D. A family of variable-metric methods derived by variational means / D. Goldfarb // *Mathematics of Computation* – 1970.– Vol. 24.– P. 23. Doi:10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6).
13. Shanno D.F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization / D.F. Shanno // *Mathematics of Computation* – 1970.– Vol. 24.– P. 647. Doi:10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X.
14. Willett R. D. Crystal Structure of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ / R. D. Willett // *J. Chem. Phys.*– 1964.– Vol. 41. — P. 2243. Doi:10.1063/1.1726253.
15. Pabst I. Structure of monomethylammonium tetrachlorocuprate at 297 and 100 K / I. Pabst, H. Fuess, J. W. Bats // *Acta Crystallogr., Sect. C: Crys. Struct. Commun.*– 1987.– Vol. 43.– P. 413. Doi:10.1107/S0108270187095568.
16. Steadman J. P. The Crystal Structure of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ / J. P. Steadman and R. D. Willett // *Inorg. Chim. Acta* – 1970.– Vol. 4.– P. 361. Doi:10.1016/S0020-1693(00)93307-3.
17. Polyakov A. O. Coexisting Ferromagnetic and Ferroelectric Order in a CuCl_4 -based Organic-Inorganic Hybrid / A. O. Polyakov, A. H. Arkenbout, J. Baas, G. R. Blake, A. Meetsma, A. Caretta, P. H. M. van Loosdrecht, T. M. Palstra // *Chem. Mater.*– 2012.– Vol. 24, № 1.– P. 133–139. Doi:10.1021/cm2023696
18. Cortecchia D. Lead-free $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$ hybrid perovskites / D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci, N. Mathews // *Inorg. Chem.*– 2016.– Vol. 55.– P. 1044–1052. Doi:10.1021/acs.inorgchem.5b01896
19. Valiente R. Comment on “Copper-Substituted Lead Perovskite Materials Constructed with Different Halides for Working $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuX}_4$ -Based Perovskite Solar Cells from Experimental and Theoretical View”. / R. Valiente, F. Rodríguez.// *ACS Applied Materials & Interfaces.*– 2020.– Vol. 12.– P. 37807–37810. Doi:10.1021/acsami.0c11480

References

1. A. R. Lim and K.-Y. Lim, *Solid State Sci.* **31**, 70 (2014). Doi:10.1016/j.solidstatesciences.2014.03.004.
2. D. B. Mitzi, K. Chondroudis and C. R. Kagan, *Prog. Inorg. Chem.* **38**, 6246–6256 (1999). Doi:10.1021/ic991048k.
3. C. N. R. Rao, A. K. Cheetham and A. Thirumurugan, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 159801, (2008). Doi:10.1088/0953-8984/20/8/083202.
4. P. Zolfaghari, G. A. de Wijs and R. A. de Groot, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 295502 (2013). Doi:10.1088/0953-8984/25/29/295502.

5. V. Y. Kurlyak, O. V. Bovgyra and V. Y. Stadnyk, *J. Appl.Spectroscop.* **82**, 755 (2015). Doi:10.1007/s10812-015-0176-y.
6. I. M. Kunyo, A. I. Kashuba, I. V. Karpaa, V. B. Stakhura, S. A. Sveleba, I. M. Katerynychuk, I. S. Holyns'kyi, T. I. Vozniak and M. V. Kovalenko, *Journal of Physical Studies* **22**(3), 3301 (2018). Doi:10.30970/jps.22.3301.
7. J. Ding, H. Li, L. Wen, X. Kang, H. Li, J. Zhang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **346**, 91 (2013). Doi:10.1016/j.jmmm.2013.07.018.
8. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli and M.Cococcioni, *J. Phys. Condens. Matter.* **29**, 465901 (2017). Doi:10.1088/1361-648X/aa8f79.
9. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990). Doi:10.1103/PhysRevB.41.7892.
10. C.G. Broyden, *IMA Journal of Applied Mathematics* **6**(3), 222 (1970). Doi:10.1093/imamat/6.3.222.
11. R. Fletcher, *The Computer Journal* **24**(3), 23 (1970). Doi:10.1093/comjnl/13.3.317.
12. D. Goldfarb, *Mathematics of Computation* **24**, 23 (1970). Doi:10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6).
13. D.F. Shanno, *Mathematics of Computation* **24**, 647 (1970). Doi:10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X.
14. R. D. Willett, *J. Chem. Phys.* **41**, 2243 (1964). Doi:10.1063/1.1726253.
15. I. Pabst, H. Fuess and J. W. Bats, *Acta Crystallogr., Sect. C: Crys. Struct. Commun.* **43**, 413 (1987). Doi:10.1107/S0108270187095568.
16. J. P. Steadman and R. D. Willett, *Inorg. Chim. Acta* **4**, 361 (1970). Doi:10.1016/S0020-1693(00)93307-3.
17. A. O. Polyakov, A. H. Arkenbout, J. Baas, G. R. Blake, A. Meetsma, A. Caretta, P. H. M. van Loosdrecht and T. M. Palstra, *Chem. Mater.* **24**(1), 133–139 (2012). Doi:10.1021/cm2023696.
18. D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci and N. Mathews, *Inorg. Chem.* **55**, 1044–1052 (2016). Doi:10.1021/acs.inorgchem.5b01896.
19. V.R. Valiente and F. Rodríguez. *ACS Applied Materials & Interfaces.* **12**. 37807–37810 (2020). Doi:10.1021/acsami.0c11480

Статтю отримано: 22.09.2021
Прийнято до друку: 05.11.2021

Structural, electronic and optical properties of multiferroics group $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$

O. Bovgyra, M. Kovalenko,
V. Kapustianyk, O. Kozachenko

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: oleh.bovhyra@lnu.edu.ua*

In the study, within the theory of density functional, structural, electronic and optical properties of compounds $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$, where $n = 0, 1, 2, \dots$, and $CuCl_4(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2$ compound are investigated using different approximation for exchange-correlation potential. The obtained theoretical equilibrium lattice parameters and ionic positions in the unit cell correlate satisfactorily with the experimental data. Stress energies for nine crystal lattice deformations are calculated, on the basis of which the components of the tensor of elastic constants and Young's modulus are obtained. Based on the first-principle calculations, the IR absorption spectra of the studied multiferroics were obtained. The modes of normal oscillations corresponding to the peaks in the obtained spectra are analyzed. The calculated spectra can be used to interpret the experimental spectra of the synthesized crystals. Using the equilibrium lattice parameters and ionic positions, the spin-polarized band-energy diagrams and density of states of the investigated crystals were determined by GGA+U method ($U=7.5$ eV for Cu $3d$ -orbitals). The study of the electron spectrum showed that the top of the valence band is constructed by octahedral complexes $CuCl_4$, while the bottom of the conduction band is formed by organic components of the crystal, in particular s - p -states of alkyl groups. The calculated spectral dependences of the absorption coefficients of these compounds reflect the main features of the dependence of the imaginary part of dielectric constant ε_2 . It is confirmed that the maxima in the spectra of optical functions in the region up to 4 eV are charge transfer bands associated with transitions $p-Cl(e_u) \rightarrow d-Cu$. Wide bands with low intensity in the region of 700–900 nm are associated with $d-d$ transitions in the Cu^{2+} ion.

Key words: multiferroics, density functional theory, energy band structure, optical properties.