

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 537.9

ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ СУПЕРІОНІКА Ag_2CdI_4

І. Болеста, С. Вельгош, І. Карбовник

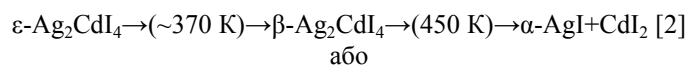
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
velgosh@electronics.wups.lviv.ua

Виконано першопринципні розрахунки зонної енергетичної структури суперіоніка Ag_2CdI_4 . Як метод розрахунку обрано наближення локальної електронної густини з використанням ультрам'яких псевдопотенціалів та обмінно-кореляційних поправок Пердю–Зунгера. Розрахунок виконували з використанням пакета CASTEP.

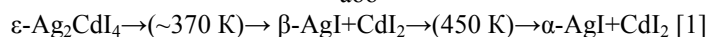
Проаналізовано дисперсію енергетичних рівнів та внесок парціальних складових у повну густину електронних станів. Зроблено порівняння розрахованого спектра поглинання Ag_2CdI_4 зі спектром, отриманим експериментально.

Ключові слова: зонна енергетична структура, першопринципні розрахунки, метод локальної електронної густини, суперіонік.

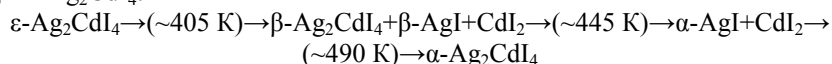
Суперіонік Ag_2CdI_4 належить до групи сполук A_2BI_4 , де $A = \text{Ag}, \text{Cu}$; $B = \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}$. Дослідження системи $\text{AgI}-\text{CdI}_2$ [1] засвідчують, що в фазовій діаграмі $\text{AgI}-\text{CdI}_2$ є вузька область існування фази Ag_2CdI_4 за молярної частки $\text{AgI} \sim 67\%$. Окрім того, перитектичність кристалізації Ag_2CdI_4 створює значні труднощі в синтезі масивних зразків. За кімнатної температури Ag_2CdI_4 має тетрагональну (ϵ -фаза, $a \sim 6,35 \text{ \AA}$, $c \sim 12,70 \text{ \AA}$ [1, 2]) або гексагональну (β -фаза, $a \sim 4,578 \text{ \AA}$, $c \sim 7,529 \text{ \AA}$ [3]) кристалічну структуру. З'ясовано, що в разі довготривалого (декілька місяців) відпалу за $T \sim 370 \text{ K}$ формується тетрагональна структура $\epsilon\text{-Ag}_2\text{CdI}_4$, тоді як гексагональну $\beta\text{-Ag}_2\text{CdI}_4$ (із включеннями $\beta\text{-AgI}$ фази) спостерігають за вищих температур [2]. Аналіз електронної провідності Ag_2CdI_4 дав змогу визначити дві послідовності фазових переходів у цій сполуці:



або



Пізніші дослідження [3, 4] свідчать про існування складнішої послідовності фазових переходів в Ag_2CdI_4 :



Згідно з літературними даними, суперіонний фазовий перехід в Ag_2CdI_4 спостерігають в інтервалі температур 385–410 К. Водночас фазу $\beta\text{-Ag}_2\text{CdI}_4$ можна розглядати як метастабільну, яка утворюється за нерівноважних умов кристалізації.

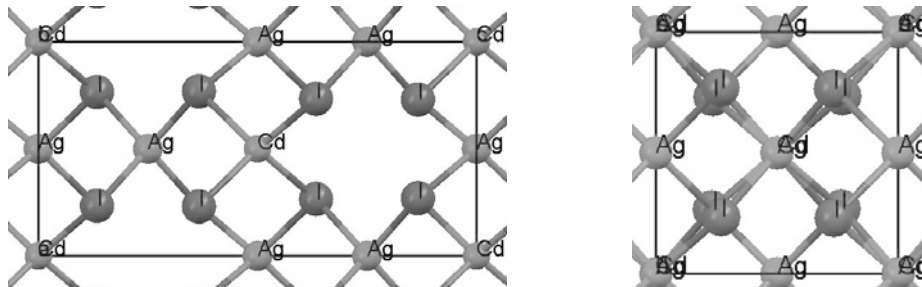


Рис. 1. Кристалічна комірка Ag_2CdI_4 (модифікація $I\bar{4}$). Проекції вздовж осей b і c

Рентгеноструктурний аналіз Ag_2CdI_4 [5] свідчить про можливість існування дев'яти можливих просторових груп $\varepsilon\text{-Ag}_2\text{CdI}_4$, серед яких, однак, найімовірніші групи $I\bar{4}$ та $I\bar{4}2m$, що відповідають структурним типам $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ та $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$, відповідно [6]. На рис. 1 показано проекції кристалічної комірки модифікації $I\bar{4}$ $\varepsilon\text{-Ag}_2\text{CdI}_4$, для якої розраховували зонну структуру.

Суперіонік Ag_2CdI_4 є одним з найменш вивчених представників класу суперіонних сполук на основі йодиду срібла. Наша мета – заповнити прогалину в теоретичних розрахунках зонної структури цього матеріалу та зіставити спектри оптичного поглинання, отримані з перших принципів, із експериментально вимірними спектрами поглинання в оптичному діапазоні. У такому сенсі це дослідження є логічним продовженням праці [7], де зіставлено теоретичні розрахунки фононної густини станів та інтенсивності коливних смуг з результатами експериментальних вимірювань спектрів відбивання в інфрачервоній ділянці.

Зонну енергетичну структуру для $I\bar{4}$ -модифікації кристала $\varepsilon\text{-Ag}_2\text{CdI}_4$ розраховували в наближенні локальної електронної густини з параметризацією Пердю–Зунгера (Perdew–Zunger) для ефектів обміну та кореляції. Для розрахунку використовували програмний пакет CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [8].

Під час розрахунку застосовано ультрам'які псевдопотенціали. Їхньою особливістю є порівняно невелика енергія відсікання, а також те, що ті самі потенціали коректно відображають розсіяння валентних електронів на іонному остові для різного хімічного оточення.

Згідно з теоремою Блоха, електронну хвильову функцію в кожній k -точці незвідної частини зони Брілюена можна зобразити у вигляді набору плоских хвиль. Загалом, для отримання точного розв'язку рівняння Шредінгера базис повинен складатися з нескінченної кількості плоских хвиль. Однак вагові коефіцієнти плоских хвиль з малою кінетичною енергією є більш значимі, ніж для плоских хвиль з високою кінетичною енергією. Тому на практиці до базису зачисляють тільки ті плоскі хвилі, що мають кінетичну енергію, меншу від певного значення, яку називають енергією відсікання (cutoff energy). Значення енергії відсікання визначене умовами збіжності псевдопотенціалів, що використовують у конкретній моделі. Кожен файл з набором псевдопотенціалів, який застосовують у пакеті CASTEP, містить три значення енергії відсікання, що відповідають режимам точності COARSE, MEDIUM та FINE. Ці значення отримано під час дослідження збіжності розрахунків енергетичної структури для ізольованих атомів та двохатомних молекул для значень збіжності за повною енергією, що становили 2, 0,3 та 0,1 eV/атом (відповідно до зазначених вище режимів).

У пакеті CASTEP як стандартний метод мінімізації енергії використано метод спряжених градієнтів (conjugate gradients) для мінімізації власних значень.

Згідно з [9], застосування періодичної суперкомірки дає змогу обмежитися розглядом електронних станів лише в першій зоні Брілюена. Розрахунок повної енергії та зарядової густини системи в наближенні функціонала електронної густини потребує обчислення значної кількості інтегралів в оберненому просторі (за межами першої зони Брілюена). У разі симуляції в пакеті CASTEP обчислення цих інтегралів наближається підсумовуванням у скінченній кількості k -точок. Ми використовували спеціальне наближення для вибору оптимального набору k -точок незвідної частини зони Брілюена, щоб отримати максимально можливу точність для заданої кількості точок. У пакеті CASTEP для генерації набору спеціальних точок застосовано схему Монкхорста–Пака (Monkhorst–Pack), яка дає змогу отримати рівномірний розподіл k -точок в оберненому просторі. В таблиці наведено координати спеціальних k -точок, а також вагові коефіцієнти для них та кількість плоских хвиль, які використовували в розрахунку.

Таблиця

Спеціальні k -точки, які використовували під час розрахунку

Відносні координати			Ваговий коефіцієнт	Кількість плоских хвиль
k_x/a^*	k_y/b^*	k_z/c^*		
0,000000	0,000000	0,500000	0,041667	6830
0,071429	0,071429	0,500000	0,041667	6782
0,142857	0,142857	0,500000	0,041667	6754
0,214286	0,214286	0,500000	0,041667	6770
0,285714	0,285714	0,500000	0,041667	6752
0,357143	0,357143	0,500000	0,041667	6750
0,428571	0,428571	0,500000	0,041667	6742
0,500000	0,500000	0,500000	0,041667	6792
0,500000	0,500000	0,250000	0,041667	6752
0,500000	0,500000	0,000000	0,041667	6748
0,428571	0,428571	0,000000	0,041667	6760
0,357143	0,357143	0,000000	0,041667	6757
0,285714	0,285714	0,000000	0,041667	6751
0,214286	0,214286	0,000000	0,041667	6767
0,142857	0,142857	0,000000	0,041667	6757
0,071429	0,071429	0,000000	0,041667	6757
0,000000	0,000000	0,000000	0,041667	6801
0,000000	0,000000	0,250000	0,041667	6753
0,000000	0,000000	0,500000	0,041667	6830
0,000000	0,100000	0,500000	0,041667	6772
0,000000	0,200000	0,500000	0,041667	6778
0,000000	0,300000	0,500000	0,041667	6756
0,000000	0,400000	0,500000	0,041667	6760
0,000000	0,500000	0,500000	0,041667	6756

Значення енергії відсікання становило 340 еВ (режим FINE), допуск збіжності за енергією – 10^{-4} еВ. Фур'є перетворення проводили для сітки $32 \times 32 \times 64$.

Попередні дослідження зонної енергетичної структури та порівняння отриманих даних з експериментальними оптичними спектрами виконані в [10], де для симуляції використано напівемпіричне наближення Гюкеля.

Наша праця присвячена першопринципним (*ab initio*) розрахункам зонної структури $I\bar{4}$ -модифікації кристала $\varepsilon\text{-Ag}_2\text{CdI}_4$ і визначенню електронної густини станів та оптичного поглинання в спектральному діапазоні міжзонних переходів (2,5–20,0 еВ).

Зазначимо, що отримані нами результати суттєво відрізняються від даних [10]. Цей факт можна пояснити як досить неточним наближенням напівемпіричного методу Гюкеля, так і відмінністю в підходах, які використовують під час розрахунку в наближенні сильного зв'язку та плоских хвиль.

На рис. 3 зображено дисперсію енергетичних рівнів кристала Ag_2CdI_4 вздовж напрямів зони Брілюена, які позначені стрілками на рис. 2. З рис. 3 бачимо, що максимальну дисперсію рівнів спостерігають у напрямі М–Г–Z, тоді як у напрямках Z–A та Z–R дисперсія значно менша. Загалом, дисперсія рівнів зони провідності є вищою, ніж дисперсія у валентній зоні. Спостерігають також розщеплення рівнів у напрямі М–Г зони Брілюена. Зафіксовано значну енергетичну відстань між підзоною, яка формує верх валентної зони, та підзонами, локалізованими біля остова.

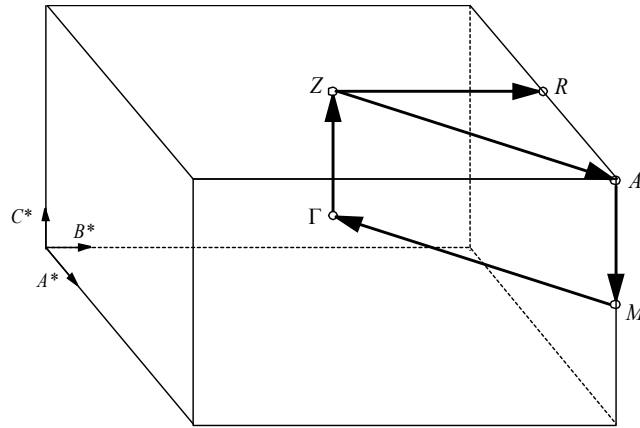
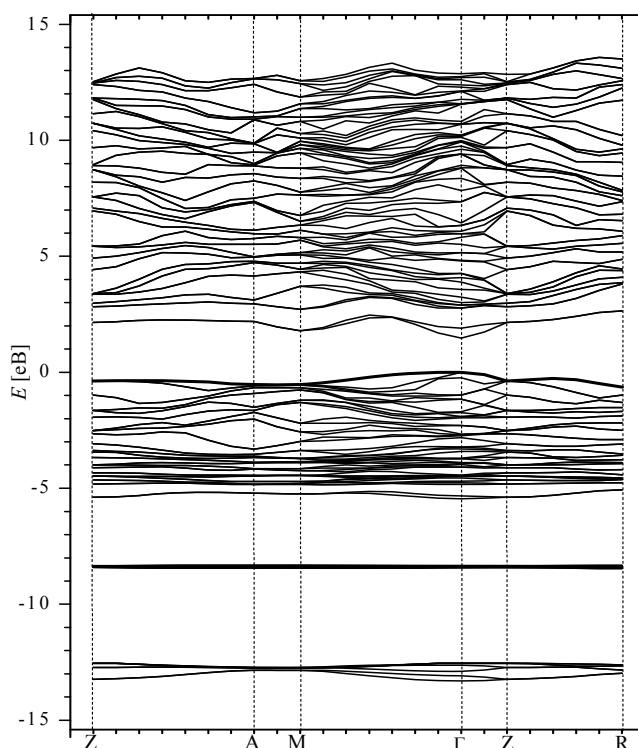


Рис. 2. Зона Брілюена для $I\bar{4}$ -модифікації Ag_2CdI_4 ($Z - [0\ 0\ \frac{1}{2}]$, $A - [\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$, $M - [\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$, $\Gamma - [0\ 0\ 0]$, $R - [0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$).

Рис. 3. Зонна енергетична структура кристала Ag_2CdI_4

Принципово, що максимум валентної зони та мінімум зони провідності є Γ -точці зони Брілюена, а отже, край поглинання кристала Ag_2CdI_4 формується прямими переходами. Розраховане значення забороненої щілини становить 1,48 eV, тоді як край власної електронної смуги Ag_2CdI_4 розташований, згідно з [11], при 3,28 eV.

Повна електронна густина станів (density of states (DOS)) зображена на рис. 4. Для більшої інформативності на рис. 5 показано також парціальні внески у повну густина станів від різних атомів та орбіталей.

Отримані значення густин станів для валентної зони можна розділити на три основні підзони. Ділянка спектра густини станів в інтервалі (-12) – (-15) eV відповідає слабкодисперсним основним рівням s -станів йоду. Середню, дуже вузьку, підзону за -8 eV формують локалізовані $3d$ -стани кадмію. Найбільший інтерес з погляду перенесення та руху іонів становить підзона, розміщена між енергією -5 eV та верхом валентної зони. В цій ділянці спектр електронної густини станів формується щонайменше трьома піками, які походять з $5p$ -станів йоду та $4d$ -станів срібла. З урахуванням порівняно невеликого значення енергій рівнів $5p(\text{I})$ та $4d(\text{Ag})$ щодо рівня Фермі можна припустити, що власне ці стани формують основний електронний стан і визначають поведінку руху іонів срібла. Тобто, змінюючи ефективну відстань Ag-I

можна змінювати розподіл густини їхніх станів і так впливати на процеси іонного транспортування.

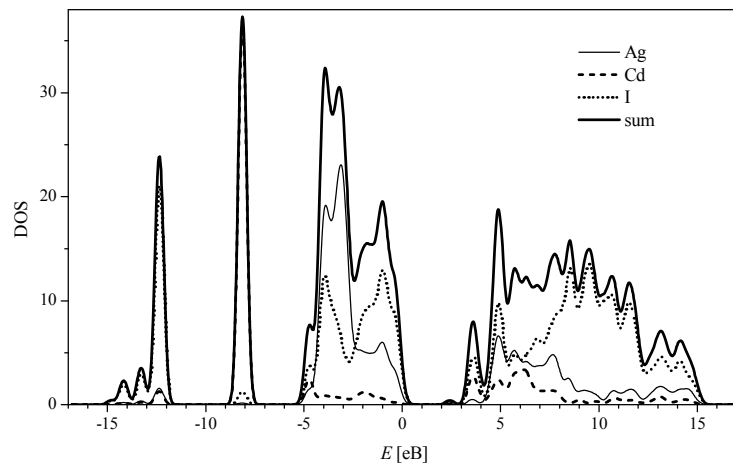
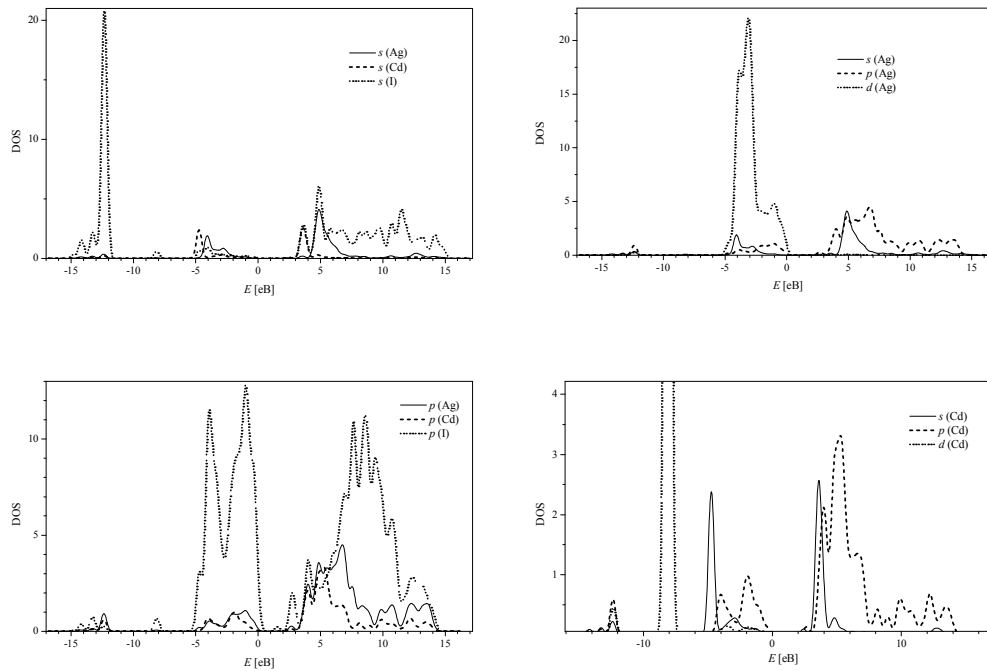


Рис. 4. Повна електронна густина станів кристала Ag_2CdI_4 та внески в неї різних атомів



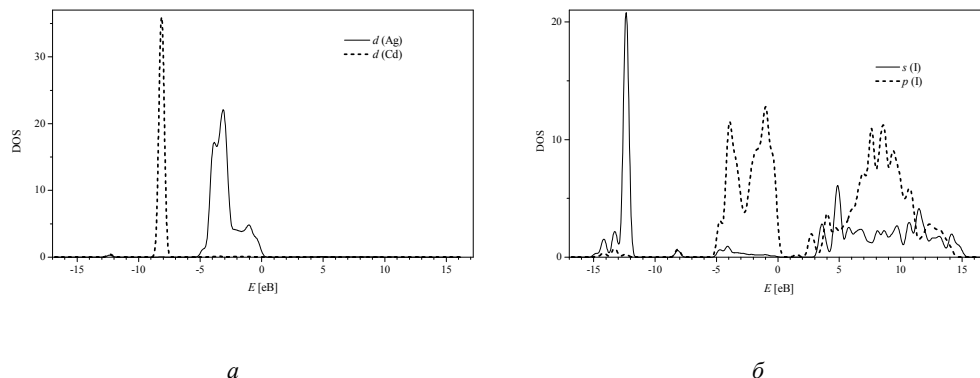


Рис. 5. Парціальні внески в електронну густину станів кристала Ag_2CdI_4 різних орбіталей (а) та різних атомів (б)

Якщо розглядати походження дна зони провідності, то його формують $5s$ -стани кадмію, які розташовані енергетично близько до підзони, створеної $5p$ -станами цього ж елемента. Внесок s -станів срібла та йоду у формування дна зони провідності є порівняно малим. Тому основну роль в оптичних міжзонних процесах повинно відігравати перенесення заряду між $5p(1)$ валентними станами та підзоною $5s(\text{Cd})$.

На рис. 6 показано експериментальний [11] та розраховані нами за даними зонної структури для різної поляризації світла спектри поглинання кристала Ag_2CdI_4 .

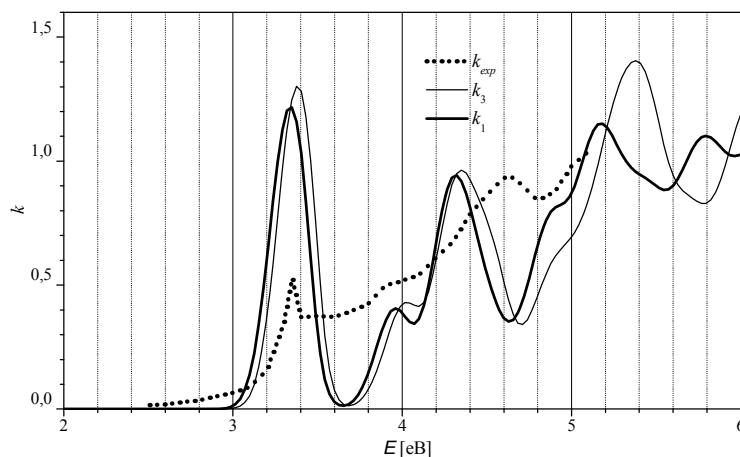


Рис. 6. Спектри поглинання кристала Ag_2CdI_4 : $k_1(E)$ та $k_3(E)$ – результати розрахунку для поляризації світла вздовж осей x та z , відповідно; $k_{\text{exp}}(E)$ – експериментальний спектр поглинання [11]

З аналізу рис. 6 випливає, що простежується незначне червоне зміщення першого максимуму експериментального спектра щодо теоретично розрахованих максимумів, що

загалом характерне для розрахунків у наближенні функціонала електронної густини, де ширина забороненої щілини ϵ , як звичайно, заниженою стосовно експериментального значення. Анізотропія розрахованих спектральних максимумів незначна, що свідчить про нечутливість делокалізованих зонних станів до віддалених анізотропних станів. Причиною цього може бути розширення зон унаслідок електрон-фононої взаємодії.

Отже, уперше розраховано зонну енергетичну структуру суперіоніка Ag_2CdI_4 з перших принципів. Проаналізовано характер дисперсії енергетичних кривих і генезис смуг електронної густини станів. Виконано порівняння теоретично розрахованих та отриманих експериментально спектрів поглинання кристала Ag_2CdI_4 .

1. *Brightwell J.W., Buckley C.N., Miller L.S., Ray B.* Electrical transport and phase stability in silver iodide-cadmium iodide // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1983. Vol. 76. P. 391–398.
2. *Brightwell J.W., Buckley C.N., Hollyoak R.C., Ray B.* Structural and phase equilibrium comparisons of Ag_2HgI_4 with Ag_2CdI_4 and Ag_2ZnI_4 // *J. Mater. Sci. Lett.* 1984. Vol. 3. N 5. P. 443–446.
3. *Болеста И.М., Фумей А.В.* Получение и рентгено-электронографическое исследование Ag_2CdI_4 // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1991. Т. 27. № 11. С. 2406–2409.
4. *Hull S.* Superionics: crystal structures and conduction processes // *Rep. Prog. Phys.* 2004. Vol. 67. P. 1233–1314.
5. *Hull S., Keen D.A., Berastegui P.* Structural and superionic properties of Ag^+ -rich ternary phases within the AgI-MI_2 systems // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. Vol. 14. P. 13579–13596.
6. *Hull S., Keen D.A.* Structural characterization of the $\beta \rightarrow \alpha$ superionic transition in Ag_2HgI_4 and Cu_2HgI_4 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2000. Vol. 12. P. 3751–3765.
7. *Karbovnyk I., Piskunov S., Bolesta I., Bellucci S., Cestelli Guidi M., Piccinini M., Spohr E., Popov A.I.* Far IR spectra of Ag_2CdI_4 at temperature range 10–420 K: complementary experimental and first-principle theoretical study // *Eur. Phys. J. B*. 2009. In press (DOI: 10.1140/epjb/e2009-00242-0)
8. *Milman V., Winkler B., White J.A., Pickard C.J., Payne M.C., Akhmatkaya E.V., Nobes R.H.* Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study // *Int. J. Quant. Chem.* 2000. Vol. 77. N 5. P. 895–910.
9. *Evarestov R.A., Smirnov V.P.* Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory // *Phys. Stat. Sol. (b)*. Basic research. 1983. Vol. 119. N 1. P. 9–40.
10. *Bolesta I., Savchyn V., Velgosh S.* Band Energy Structure and Optical Properties of Ag_2CdI_4 Superionic Compound // *Ferroelectrics*, 2005. Vol. 316. N 1. P. 153–156.
11. *Юнакова О.Н., Милославский В.К., Коваленко Е.Н.* Спектр поглощения и экситоны в ионном проводнике Ag_2CdI_4 // *Физика тв. тела*. 2001. Т. 43. Вып. 6. С. 1037–1040.

**FIRST PRINCIPLE SIMULATION OF THE BAND ENERGY STRUCTURE FOR
Ag₂CdI₄ SUPERIONIC CRYSTAL****I. Bolesta, S. Velgosh, I. Karbovnyk**

*Ivan Franko National University of Lviv
Department of Electronics, Radiophysics Chair
107 Tarnavskogo Str., 79017 Lviv, Ukraine*

The first principle calculations of the band energy structure for Ag₂CdI₄ superionic crystals were carried out. DFT soft pseudopotential method was used as a calculation tool. Perdew–Zunger exchange correction approach was considered. CASTEP computer code was employed for the purpose of simulations. Band energy dispersion as well as the contribution of particular electronic terms to the total density of electronic states was analyzed. Additionally, the analysis of the interband extinction coefficient was performed and the theoretical results were compared to the experimental data.

Key words: band energy structure, *ab-initio* simulation, DFT-method, superionic.

**РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
СУПЕРИОНИКА Ag₂Cd₄****И. Болеста, С. Вельгош, И. Карбовник**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львов, Украина*

Проведены расчеты из первых принципов зонной энергетической структуры суперионика Ag₂CdI₄. В качестве метода расчета выбрано приближение локальной электронной плотности с использованием ультрамягких псевдопотенциалов с обменно-корреляционными поправками Пердю-Зунгера. Расчет осуществлено с использованием программного пакета CASTEP.

Проанализировано дисперсию энергетических уровней и вклад парциальных составляющих в полную плотность электронных состояний. Проведено сравнение рассчитанного спектра поглощения Ag₂CdI₄ со спектром, полученным экспериментально.

Ключевые слова: зонная энергетическая структура, расчеты из первых принципов, метод локальной электронной плотности, суперионик.

Стаття надійшла до редколегії 06.04.2009

Стаття прийнята до друку 30.06.2009