

PACS 71.15.HX, 61.50.LT, 61.66.FN  
УДК 537.226, 538.936, 621.315

## ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ InI ПІД ТИСКОМ

*А. В. Франів, О. В. Бовгира, О. В. Франів\**

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна, bovgyra@physics.wups.lviv.ua

\*Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра фізики,  
вул. Степана Бандери, 12, 79001, Львів

### Анотація

#### ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ InI ПІД ТИСКОМ

*А. В. Франів, О. В. Бовгира, О. В. Франів*

На основі самоузгоджених розрахунків методом псевдопотенціалу проведено теоретичне вивчення структурних і електронних властивостей монокристалів InI у широкому діапазоні зміни зовнішнього тиску. Підтверджено визначальну роль надлишкової  $5s^2$  електронної пари іона  $In^+$  у формуванні структури та стабілізації сполук, що містять катіони із зниженою валентністю. Визначено значення граничного тиску фазового переходу InI у високосиметричний структурний тип CsCl. Встановлено, що перед структурним переходом відбувається перехід напівпровідник-метал. Після структурного переходу сполука залишається надалі квазіодномірним металом.

**Ключові слова:** шаруватий кристал, зонно-енергетична діаграма, фазовий перехід, хімія високого тиску.

### Abstract

#### ELECTRONIC PROPERTIES OF InI CRYSTALS UNDER PRESSURE

*A. V. Franiv, O. V. Bovgyra, O. V. Franiv*

The theoretical investigations, based on self-consistent calculations using pseudopotential method, of the structural and electronic properties of InI monocrystals in a wide pressure range were carried out. The determining role of the  $5s^2$  electron pair of  $In^+$  in stabilizing structures with reduced valency is justified. A pressure value of phase transition of InI to the high symmetry CsCl-type structure is determined. Before the phase structural transition the pressure induced transition to a metallic state occurs. After structural transition the compound is still quasi-one dimensional metal.

**Key words:** layered crystal, band energy diagram, phase transition, high-pressure chemistry.

## Аннотация

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ InI ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А. В. Франив, О. В. Бовгира, О. В. Франив\*

На основе самосогласованных расчетов методом псевдопотенциала проведено теоретическое изучение структурных и электронных свойств монокристаллов InI в широком диапазоне изменения внешнего давления. Подтверждена определяющая роль избыточной  $5s^2$  электронной пары иона  $In^+$  в формировании структуры и стабилизации соединений, которые содержат катионы со сниженной валентностью. Определены значения предельного давления фазового перехода InI в высокосимметричный структурный тип CsCl. Установлено, что перед структурным переходом происходит переход полупроводник-металл. После структурного перехода соединение остается в дальнейшем квазиодномерным металлом.

**Ключевые слова:** слоистый кристалл, зонно-энергетическая диаграмма, фазовый переход, химия высокого давления.

## Вступ

Утворення сполук  $A^{III}B^{VI}$  часто пов'язується зі здатністю катіона перебувати у валентному стані  $+1$ . Ці сполуки відрізняються від звичайних типу  $A^N B^{8-N}$  тим, що найбільш віддалена  $s$ -орбіталь катіона  $A$  має конфігурацію завершеної оболонки. У так званих “десятиелектронних” сполуках ця інертна пара  $s$ -електронів катіона утворює валентну зону разом з аніонними  $p$ -станами, тоді як найнижчі за енергіями зони провідності утворені катіонними  $p$ -станами. В результаті електронні властивості цих напівпровідників відрізняються від інших іонних чи ковалентних сполук: дуже мала заборонена зона розташована на межах зони Бріллюена з переважно внутрішньокатіонним екситоном;  $s$ -електронна пара катіона зумовлює велике статичне екранування і сильну електрон-фононну взаємодію.

Присутність  $ns^2$ -катіонної електронної пари приводить до нестандартного аніонного оточення і такого структурного впорядкування, в якому катіони розташовуються незвичайно близько один до одного. Такі структури часто демонструють температурний і баричний поліморфізм, що вказує на існування конкуруючих енергетично близьких розв'язків рівняння основного стану.

З цього погляду, вивчення структурних властивостей та динаміки електронного спектра, зокрема, під впливом зовнішнього тиску, шаруватих кристалів галогенідів індію і талію представляють фундаментальний інтерес для вивчення процесу стабілізації сполук зі зниженою валентністю та ролі “одинокі” інертної  $s$ -електронної пари іона металу.

## Кристалічна структура

При нормальному тиску InI кристалізуються у шаруватій орторомбічній структурі типу ТІІ з просторовою несиморфною групою симетрії  $D_{2h}^{17}$  (Cmcm) [1]. Експериментальні параметри ґратки [1]:  $a=4.763 \text{ \AA}$ ,  $b=12.781 \text{ \AA}$ ,  $c=4.91 \text{ \AA}$ . Розглянуту структуру (координаційне число=7) можна вважати проміжною між структурами типу NaCl (к.ч.=6) і CsCl (к.ч.=8). На рис.1 ілюструються два випадки, коли будова InI розглядається сформованою із шарів NaCl (тип 1 або ж із шарів CsCl (тип 2). Шар типу 1 (NaCl) складається з двох підшарів атомів In і атомів I із зв'язком найближчих аніонів та катіонів. Кожний іон має чотирьох сусідів у другій координаційній сфері. У цьому випадку кристал неначе збудований з шарів деформованих кубів, вершини яких почергово займають іони In та I. З цієї точки зору, структура складається із шарів кам'яної солі, зсунутих на  $(1/4; 1/4; 0)$  а по відношенню до гіпотетичної батьківської структури (з постійною ґратки  $a$ ).

Внутрішнім зв'язком шару типу 2 (CsCl) є зв'язок катіон-катіон, де кожний атом металу зв'язаний з двома подібними атомами (кут між зв'язками дорівнює  $85^\circ$ ). Атоми металу утворюють в площині  $(b,c)$  кристала зигзагоподібні катіонні ланцюжки, з якими пов'язується сильно виражена анізотропія фізичних властивостей.

Кожний іон галогена утворює п'ять зв'язків з іонами протилежного знаку, а кожний іон  $In^+$  утворює зв'язки із  $1 + 4 + 2$  аніонами I, розміщеними на відстанях 325.0, 346.4 та 394.1 пм, відповідно. Важливою особливістю структури InI є відносно коротка відстань (357 пм) між

іонами In, які належать до суміжних шарів. Вважаючи сталим молярний об'єм, ні у структурі NaCl-типу, ні у CsCl-типу не може бути такої малої довжини зв'язку. Питання полягає у тому, чи дійсно визначальну роль у формуванні властивостей і структури шаруватих галогенідів металів третьої групи грають ці катіон-катіонні зв'язки.

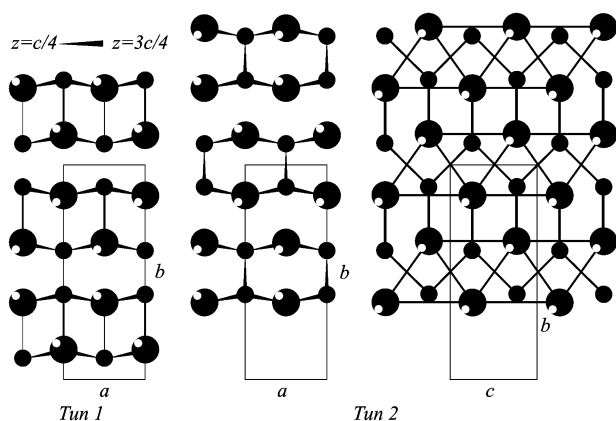


Рис. 1. Проекція структури кристала йодиду індію у площинах (a,b) та (b,c) при організації шарів згідно типів 1 (NaCl) і 2 (CsCl). Атоми In зображено темними кулями, а I — світлими.

### Методика розрахунків

Для визначення параметрів основного стану, зонної структури та густини станів кристалів InI використано першопринципний метод псевдопотенціалу у базисі плоских хвиль. Методика розрахунків детально описана у роботах [2, 3]. Деталі теорії та головні наближення, використані під час розрахунку можна узагальнити так:

- повна електронна енергія кристалів обчислювалась самоузгоджено в наближенні функціонала локальної густини;
- електронні енергії та густини визначено з рівнянь Кона-Шема;
- для іонних потенціалів використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [4]. При цьому максимальна енергія врахованих

плоских хвиль  $(1/2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2)$  становила 310 еВ. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кеperlі-Алдера при  $r_s > 1$  ( $r_s = (3/(4\pi\rho))^{1/3}$ ) та вираз Гелл-Мана-Бракнера в межі високої густини. Розподіл зарядової густини обчислювали методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду. Інтегрування у k-просторі проводилось методом тетраєдрів;

- для кожної кристалічної структури проводилась релаксація позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначалось інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими  $0,05\text{eV}/\text{\AA}$  та об'ємне напружене було менше за 0,1 ГПа.

### Результати і обговорення

Властивості основного стану кристала можна отримати із повної енергії через рівняння стану при  $p=0$  і  $T=0$ . Для знаходження рівноважних параметрів кристалічної ґратки проведено оптимізацію моделі структури, яка полягає у знаходженні мінімуму повної енергії в залежності від об'єму елементарної комірки кристала. Під час оптимізації структурних параметрів рівноважний об'єм комірки знаходили при фіксованих експериментальних значеннях  $a/b$  і  $c/b$ . Далі, використовуючи отриманий теоретичний об'єм комірки оптимізувались відношення параметрів ґратки  $a/b$  і  $c/b$ .

Отримані результати (рис. 2а) апроксимувались рівнянням стану третього порядку Бірча-Мурнагана [5] на основі якого отримано рівноважні величини: мінімум повної енергії  $E_0$ , об'єм  $V_0$  (об'єм елементарної комірки при якому повна енергія мінімальна), об'ємний модуль стиску  $B_0$  та його похідну по тиску  $B'_0$  (табл. 1). Певна переоцінка теоретично отриманих параметрів  $a$ ,  $b$  і  $c$  ґратки зумовлена нехтуванням нульових коливань та завищенням величини енергії зв'язку у межах формалізму апроксимації локальної густини.

Табл. 1

Експериментальні та теоретичні рівноважні структурні параметри InI

	a	b	c	y/b (In)	y/b (I)	$V_0, \text{\AA}^3$	$E_0, \text{eV}$	$B_0, \text{ГПа}$	$B'_0, \text{ГПа}$
Експер.	4.763	12.781	4.91	0.40	0.14	297.60	-	-	-
Теор.	4.815	12.811	4.921	0.407	0.147	303.55	-3765.0	21.2	5.7

На рис. 2б зображено залежність теоретичних параметрів ґратки від прикладеного зовнішнього гідростатичного тиску. Варто відзначити добре узгодження отриманих структурних параметрів із експериментальними даними [6]. Зміна параметрів ґратки InI із зростанням тиску є анізотропною. Кристалічна структура є більш стислою у (b,c)-площині яка містить катіонні ланцюжки In-In. Із зростанням тиску відстані In-In зменшуються швидше ніж відстані між катіоном та аніоном In-I.

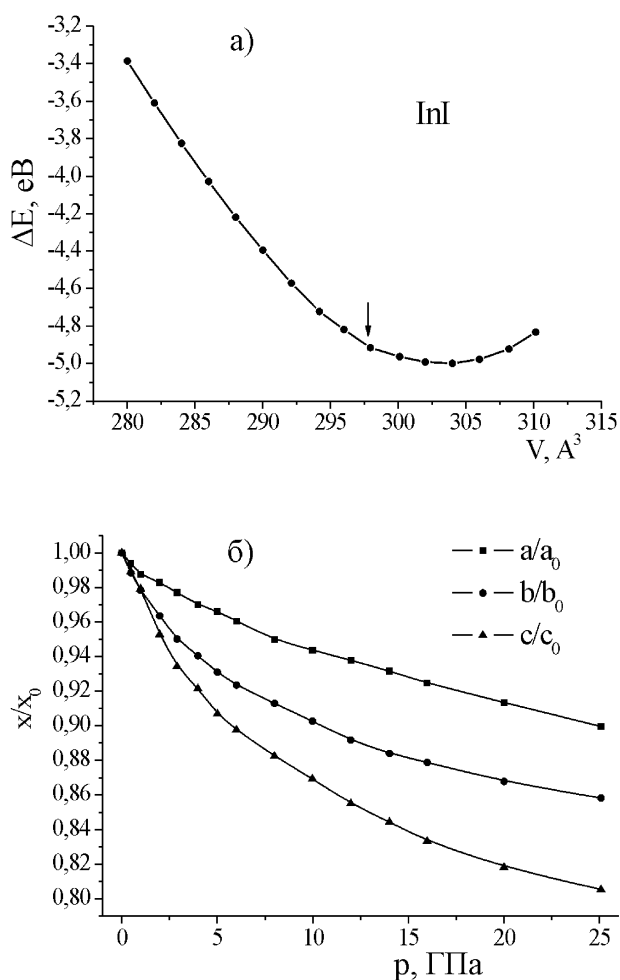


Рис. 2. а) Залежність повної енергії  $E$  від об'єму елементарної комірки InI (стрілкою вказано експериментальний об'єм елементарної комірки).  $\Delta E = E + 3760$ ; б) Залежність відносних параметрів ґратки InI від тиску.

На основі отриманих структурних параметрів ґратки при різних тисках проведено вивчення баричних змін зонно-енергетичного спектра кристалів InI (рис. 3). Виявлено, що внаслідок зближення іонів при деформації ґратки зростає дисперсія електронних зон у  $k$ -просторі та зменшується ширина забороненої щілини. При

тиску 16 ГПа (рис. 3б) вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена  $\Gamma \rightarrow Y$  та  $\Gamma \rightarrow Z$ , які характеризують взаємодії вздовж  $c$ -осі кристала, незаповнені  $p_z$ -стани In у зоні провідності змішуються із станами найвищої валентної зони, що походять від  $s$ -орбіталей In. Така взаємодія приводить до зникнення прямої забороненої щілини на лінії  $\Gamma \rightarrow Y$ , тобто металізації зв'язків In-In вздовж кристалічної осі  $c$ .

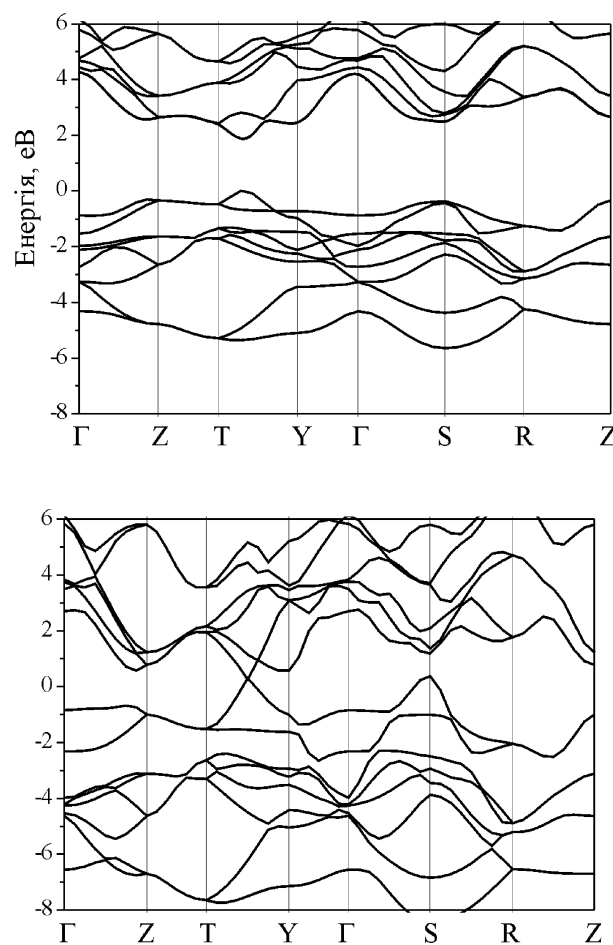


Рис. 3. Зонно-енергетична діаграма InI під тиском: а) 0 ГПа, б) 16 ГПа.

Величина прямої забороненої щілини зменшується одночасно із скороченням міжкатіонної відстані, що вказує на визначальну роль  $5s^2$ -орбіталі індію у фазовому переході кристала у металічний стан. Вздовж лінії  $\Gamma \rightarrow Z$ , внаслідок впливу електронних орбіталей  $\Gamma$ , перекриття станів зони провідності з валентними станами не відбувається. Зростання катіонного  $s$ - $p$  змішування, що приводить до зв'язуючої взаємодії і зменшення ширини забороненої зони підтверджується при розгляді залежностей густини електронних станів (рис.4).

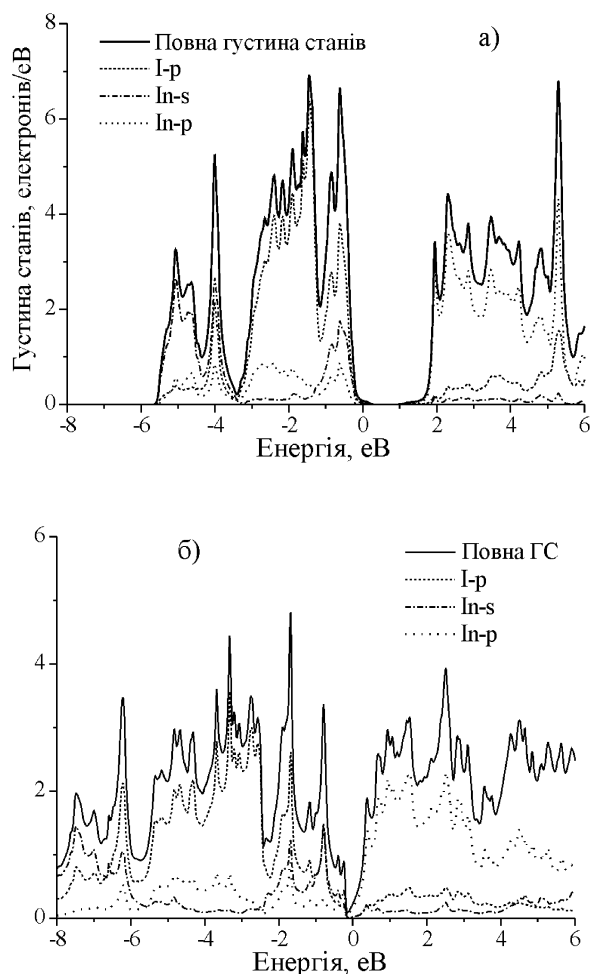


Рис. 4. Розподіл повної густини станів та парціальних внесків окремих орбіталей у зонну структуру InI: а) нормальні умови, б) під тиском 16 ГПа.

Зазвичай катіони слабше поляризуються в електричному полі ніж аніони. Але катіони з конфігурацією  $ns^2$  характеризуються більшою поляризованістю порівняно з катіонами такого ж радіуса з конфігурацією інертного газу. Ймовірно, це пов'язано з меншою різницею енергій між  $^1S$  і  $^1P$  станами. Припускається можливість  $s$ - $p$  гібридизації одинокої пари  $5s^2$  під впливом деформацій її координаційного восьмигранника. Таким чином між іонами виникає диполь-дипольна взаємодія. Пониження енергії внаслідок цієї взаємодії компенсує зростання енергії внаслідок деформації ґратки. Результати обчислень поляризаційної енергії галогенідів індію [7] підтверджують тезу, що  $5s^2$ -іони мають тенденцію до спотворення їх оригінального центросиметричного впорядкування з переходом до нецентросиметричного.

Скорочення міжкатіонних віддалей приводить до сильнішої взаємодії між станами

In ( $5s$ )/In ( $5p$ ) і I ( $5p$ ) і, отже, до подальшого зростання зв'язуючої взаємодії між катіонами. Цей ефект є достатньо сильним, щоб компенсувати не вигідну електростатичну та структурну ситуацію, яка виникає із зростанням зовнішнього тиску, і тому лише при дуже високому тиску відбувається фазовий перехід кристалу InI із низькосиметричного типу ТІІ у високосиметричний структурний тип CsCl. На основі розрахунків повної енергії кристала InI у кубічній фазі CsCl граничне значення тиску фазового структурного переходу оцінено у 19 ГПа. Таким чином перехід InI у металічний стан передре фазовому переходу у структуру CsCl-типу. Після цього структурного переходу сполука залишається надалі металічною, проте на перший план виходять взаємодії катіона з аніоном, тоді як взаємодії In-In вже не відіграють визначальної ролі. На відміну від InI у кристалах ТІІ перехід у металічний стан відбувається після фазового переходу у структурний тип CsCl (експериментальні дані у [8]).

## Висновки

Характерною ознакою монокристалів InI, як і всіх галогенідів металів третьої групи, що кристалізуються в орторомбічній структурі ТІІ-типу, є наявність катіонних ланцюжків вздовж кристалофізичної осі  $c$ . Взаємодія  $5s^2$  станів In із станами In ( $5p$ ) і I ( $5p$ ) та висока поляризованість катіона є визначальною у стабільності орторомбічної фази. При нормальному тиску це відображається створенням вершини валентної зони  $s$ -станами індію та накопиченням заряду між катіонами, що належать до суміжних шарів.

У разі зростання зовнішнього тиску, завдяки розширенню електронних зон відбувається делокалізація валентних станів в низькорозмірній структурі, яка приводить до підсилення зв'язуючої взаємодії між катіонами  $In^+$  і зменшення відстані між ними. Роль надлишкової  $5s^2$  електронної пари іона металу змінюється із незв'язуючої у зв'язуючу. Розподіл електронних станів і зв'язуюча взаємодія між катіонами приводять до неочікувано високого значення тиску фазового переходу в електростатично та структурно вигіднішу високосиметричну фазу CsCl-типу. Фазовому структурному переходу передре також перехід InI у квазіодномірний металічний стан.

Отримані результати вказують на визначальну роль “одинокі” s-електронної пари In у формуванні структури досліджуваних кристалів та зміни цієї структури під впливом тиску.

#### Література

1. Staffel T., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1989. — 574. — P.114-118.
2. Kolinko M.I. // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 1994. — 6, №1. — P.167-172.
3. Колінько М.І., Бовгира О.В. // *УФЖ.* — 2001. — 46, №7. — С. 707-719.
4. Vanderbilt D. // *Phys. Rev. B.* — 1990. — 41, №.11. — P.7892-7895.
5. Cohen R. E., Gulseren O., Hemley R. J. // *Amer. Mineralogist.* — 2000. — 85. — P. 338-344.
6. Beck H.P., Lederer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1993. — 619. — P.897-902.
7. Vorst C.P.J.M., Basten J.A.J. // *J. Solid. State Chem.* — 1981. — 37. — P.171-180.
8. Dyke J.P. van, Samara G.A. // *Phys.Rev. B.* — 1975. — 11. — P. 4935-4944.