

Bohdan Andriyevskyy
Aleksy Patryn
Katedra Podstaw Elektroniki
Wydział Elektroniki i Informatyki
Politechnika Koszalińska, Polska

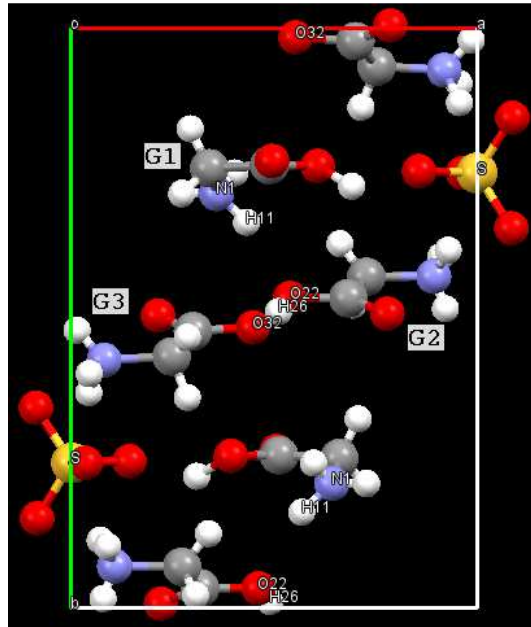
Vasyl' Yu. Kurlyak
Mykola O. Romanyuk
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Lwowski Uniwersytet Narodowy
im. Iwana Franki, Ukraina
Vasyl' Yo. Stadnyk
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Wydział Fizyki
Lwowski Uniwersytet Narodowy
im. Iwana Franki, Ukraina

Struktura elektronowa pasmowa i właściwości ferroelektryczne kryształów grupy TGS

Słowa kluczowe: kryształy ferroelektryczne, struktura elektronowa pasmowa, temperatura Curie

1. Wstęp

Ferroelektryczne kryształy siarczanu trójglicyny (*TriGlycine Sulfate*, TGS), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, selenianu trójglicyny (*TriGlycine Selenate*, TGSe), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SeO}_4$, oraz fluoroberylanu trójglicyny (*TriGlycine FluoroBeryllate*, TGFB), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{BeF}_4$ należą do jednej grupy (TGS) i cechują się podobnymi właściwościami. TGS jest już od 50 lat intensywnie badanym kryształem, co jest po części związane z jego właściwościami piroelektrycznymi, znajdującymi zastosowanie w piroelektrycznych detektorach promieniowania podczerwonego. W temperaturze pokojowej, TGS jest w stanie elektrycznie polarnym o strukturze krystalicznej, należącej do jednoskośnej grupy symetrii $P2_1$. Kryształ, przy podwyższeniu temperatury powyżej temperatury Curie $T_C = 322$ K przechodzi do stanu elektrycznie niepolarnego o symetrii jednoskośnej $P2_1/m$ [1, 2]. Komórka elementarna TGS zawiera dwie jednostki formułowe ($Z = 2$). Cechą charakterystyczną kryształu TGS są silne wiązania jonowo-kowalencyjne w grupach glicyny i siarczanu oraz słabe (typu van-der-Waalsa i wodorowych) pomiędzy tymi grupami. Wektor polaryzacji spontanicznej P_s kryształu jest skierowany wzdłuż osi symetrii drugiego rzędu (oś y kryształu TGS). Główny wniosek w polaryzację spontaniczną TGS pochodzi od orientacji podgrupy NH_3^+ grupy glicyny-1 (Rys. 1).



Rys. 1. Rzut struktury krystalicznej TGS na płaszczyznę prostą do krystalograficznej osi c . Grupy glicyny oznaczone przez G1, G2, i G3

Ferroelektryczne właściwości kryształów grupy TGS były przedmiotem intensywnych badań z zastosowaniem fal elektromagnetycznych głównie w zakresie częstotliwości od 10 Hz do 100 MHz, w którym obserwują się wyraźne maksima zależności częstotliwościowych przenikalności dielektrycznej $\epsilon(\omega)$ w zakresie temperatur $T = T_C \pm 30$ K. Ten zakres częstotliwości odpowiada częstotliwościom drgań własnych elementów struktury domenowej ferroelektrycznych kryształów grupy TGS. Z kolei przenikalność dielektryczna tych kryształów w zakresie częstotliwości optycznych (od 10^{13} Hz do 10^{15} Hz) oraz relacje pomiędzy właściwościami ferroelektrycznymi a strukturą elektronową kryształów grupy TGS nie są przedstawione w literaturze naukowej w stopniu wystarczającym. Z tego względu, jednym z ciekawych zadań jest wyjaśnienie relacji pomiędzy temperaturą Curie T_C ferroelektrycznego przejścia fazowego a osobliwościami struktury elektronowej pasmowej kryształów grupy TGS.

Niektóre porównawcze charakterystyki kryształów TGS, TGSe, i TGFB są przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Porównawcze charakterystyki kryształów TGS, TGSe, i TGFB

Parametr	Kryształ	TGS	TGSe	TGFB
Temperatura Curie, T_C /K [3]		322	295	346
Polaryzacja spontaniczna P_s / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [3]		2.8	3.8	3.7
Współczynniki załamania dla długości fali $\lambda = 300$ nm ($T = 293$ K) [4]	n_x	1.6398	1.6576	1.5770
	n_y	1.5228	1.5413	1.4583
	n_z	1.6057	1.6194	1.5469

Intensywne badania właściwości optycznych kryształów TGS, TGSe, i TGFB (współczynników załamania n i dwójłomności Δn) w zakresie ich przezroczystości 1 eV do 5 eV były rozpoczęte w pracach [4, 5]. Szereg teoretycznych i doświadczalnych badań struktury elektronowej i właściwości optycznych kryształów TGS i TGSe zostały wykonane niedawno [6 - 10].

W niniejszej pracy, są przedstawione porównawcze wyniki obliczeń typu *ab initio* struktur elektronowych kryształów TGS, TGSe i TGFB, wykonanych w ramach teorii funkcjonału gęstości z uwzględnieniem międzyatomowych oddziaływań dyspersyjnych.

2. Metoda badawcza

Obliczenia struktur elektronowych i właściwości pokrewnych kryształów badanych zostały przeprowadzone za pomocą programu komputerowego CASTEP (*C*Ambridge *S*erial *T*otal *E*nergy *P*ackage) [11] z pakietu „Materials Studio 7.0” dostępnego w ramach licencji krajowej. Program CASTEP działa na bazie teorii funkcjonału gęstości (*D*ensity *F*unctional *T*heory, DFT), pseudopotencjałów i fal płaskich. W niniejszych obliczeniach zastosowano funkcjonał Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) do uwzględnienia efektów wymiany i korelacji [12] oraz ultra miękkie pseudopotencjały o energii odcięcia 340 eV [13]. Kryteria zbieżności elektronowej energii całkowitej były wybrane następujące: $2.4 \cdot 10^{-7}$ eV przy optymalizacji układu elektronowego oraz $1.0 \cdot 10^{-5}$ eV przy optymalizacji struktury atomowej. Odpowiednie przyjęte wartości tolerancji były: dla sił międzyjonowych - $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Å oraz dla naprężeń - $5 \cdot 10^{-2}$ GPa. Optymalizacja (relaksacja) położeń atomów oraz wymiarów komórki elementarnej kryształów została wykonana dla różnych wartości zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego. Po optymalizacji były liczone energia całkowita E , entalpia H ,

dyspersja pasmowa $E(K)$, gęstość stanów elektronowych (DOS) oraz funkcje dielektryczne $\epsilon(E)$ kryształu dla geometrii zrelaksowanej. Obliczenia struktury pasmowej $E(k)$ zostały wykonane z wykorzystaniem ośmiu K -punktów nieredukowalnej strefy Brillouina (ze względu na stosunkowo duże wymiary komórki elementarnej kryształu TGS, $a = 9.42 \text{ \AA}$, $b = 12.65 \text{ \AA}$, $c = 5.73 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 23'$ [2]) oraz rozmycia energii 0.1 eV .

Obliczenia zostały wykonane z uwzględnieniem pól empirycznym międzyatomowych oddziaływań dyspersyjnych [14], które są istotne dla średnich i stosunkowo dużych wymiarów komórki elementarnej i uwzględnienie których jest możliwe w wersji „Materials Studio 7.0” pakietu (BIOVIA). Uwzględnienie oddziaływań dyspersyjnych wydaje się być ważnym dla kryształów grupy TGS także ze względu na ich molekularny typ, w których zachodzą oddziaływania międzyatomowe typu van-der-Waalsa oraz wodorowe pomiędzy jonami z grup glicyny, SO_4 , SeO_4 , i BeF_4 .

3. Wyniki badań

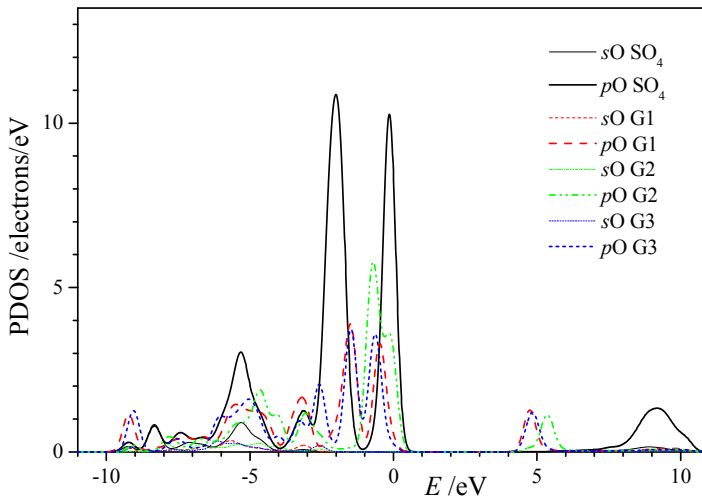
Otrzymane struktury pasmowe dla kryształów TGS, TGSe, i TGFB są bardzo podobne do siebie i są podobne do struktury pasmowej TGS, otrzymanej w naszych wcześniejszych pracach [6, 10]. W TGS i TGFB, przerwa międzypasmowa E_g jest skośna, typu $\Gamma - D$, a w TGSe jest prosta, typu $\Gamma - \Gamma$ (Γ i D są punkty strefy Brillouina). W celu ilustracji wpływu wspomnianych wyżej oddziaływań dyspersyjnych [14] na strukturę pasmową kryształów badanych w pracy obliczono odpowiednie wielkości dla przypadków nieuwzględnienia i uwzględnienia (OD) tych oddziaływań. Ustalono następujące wartości przerwy międzypasmowej E_g kryształów: TGS ($E_g = 4.638 \text{ eV}$; $E_g^{(OD)} = 4.653 \text{ eV}$), TGSe ($E_g = 4.186 \text{ eV}$; $E_g^{(OD)} = 4.175 \text{ eV}$), TGFB ($E_g = 4.639 \text{ eV}$; $E_g^{(OD)} = 4.640 \text{ eV}$). Z tych danych wynika brak wyraźnego wpływu oddziaływań dyspersyjnych na przerwę międzypasmową E_g kryształów grupy TGS. Jednak wpływ oddziaływań dyspersyjnych na wymiary komórki elementarnej kryształów okazał się być wyraźnym (Tabela 2). Im większy jest wymiar liniowy komórki elementarnej (wymiar b) tym większe jest skrócenie tego wymiaru, spowodowane uwzględnieniem oddziaływań dyspersyjnych. Najmniejsze takie skrócenie obserwuje się dla TGSe w porównaniu do kryształów TGS i TGFB. Przyczyną tego są prawdopodobnie pewne osobliwości struktury elektronowej atomów selenu w TGSe w porównaniu do atomów siarki w TGS. Dla trzech kryształów badanych uwzględnienie oddziaływań dyspersyjnych prowadzi do zmniejszenia energii całkowitej E o wielkość $(4.3 - 4.4) \text{ eV}$ (Tabela 2), odpowiadającego dodatkowemu oddziaływaniu przyciągającemu międzyatomowemu. W przypadku nieuwzględnienia oddziaływań dyspersyjnych, niewielka różnica odległości międzyatomowych $d_{\text{Se-O}} = 1.65 \text{ \AA}$ i $d_{\text{S-O}} = 1.50 \text{ \AA}$ nie koreluje ze stosunkowo dużą różnicą wymiaru b komórek elementarnych TGSe ($b_{\text{TGSe}} = 13.86 \text{ \AA}$) i TGS ($b_{\text{TGS}} = 15.85 \text{ \AA}$) (Tabela 2). Właściwe wytłumaczenie tych

obserwowanych relacji można znaleźć przyglądając się osobliwościom struktur elektronowych atomów tlenu, zawierających izolowane pary elektronowe. W przypadku TGSe, izolowane pary elektronowe atomu tlenu przy anionie SeO_4 prawdopodobnie są wciągnięte do wiązań z innymi atomami więcej niż w przypadku par elektronowych tlenu przy anionie SO_4 w TGS.

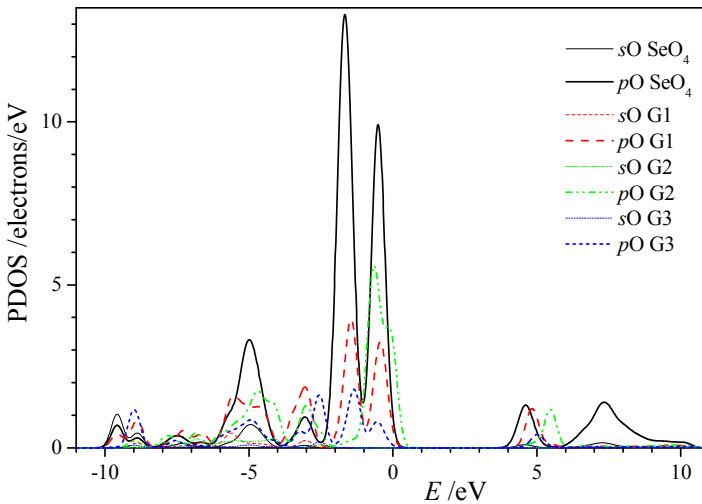
Tabela 2. Energia całkowita E , wymiary liniowe a , b , c oraz objętość V komórki elementarnej TGS, TGSe, i TGFB otrzymane dla przypadków nieuwzględnienia (a) i uwzględnienia (b) oddziaływań dyspersyjnych

	E/eV	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
TGS (a)	-13327.15	9.60	15.85	5.76	800.38
TGS (b)	-13331.47	9.57	12.88	5.67	650.88
TGSe (a)	-13285.15	9.86	13.86	5.98	752.74
TGSe (b)	-13289.55	9.65	13.04	5.79	678.44
TGFB (a)	-14650.15	9.62	15.71	5.80	795.73
TGFB (b)	-14654.53	9.51	12.79	5.68	645.11

Cząstkowe gęstości stanów elektronowych (PDOS) dla izolowanych par elektronowych (p -elektrony) tlenu grup SO_4 i SeO_4 w zakresie energii -3 eV do 0 eV są różne dla TGS i TGSe (Rys. 2, 3). Tutaj jest widoczny większy stopień hybrydyzacji p -stanów tlenu w TGSe niż w TGS. Prawdopodobnie, jest to spowodowane większym ekranowaniem dodatniego potencjału jądra atomu selenu przez wewnętrzne elektrony selenu w miejscu znajdowania się zewnętrznych p -elektronów tlenu. To z kolei sprzyja większej hybrydyzacji p -elektronów tlenu w TGSe niż w TGS. Podobny komentarz można także przytoczyć do opisu większego stopnia hybrydyzacji p -stanów tlenu pasma przewodnictwa w TGSe niż w TGS (Rys. 2, 3). Prawdopodobnie, opisane różnice stanów p -elektronów tlenu w TGSe i TGS są także związane z różnym charakterem i wielkością przerwy międzypasmowej E_g w TGSe (prosta przerwa $E_g^{\text{TGSe}} = 4.186$ eV) i TGS (skośna przerwa $E_g^{\text{TGS}} = 4.638$ eV). Po analizie danych na rysunkach 2 i 3 została także ujawniona korelacja między różnicą energii walencyjnych p -elektronów w grupach glicyny G1 i G3 w zakresie -1 eV do 0 eV a temperaturą Curie T_C ferroelektrycznych przejść fazowych kryształów TGS, TGSe i TGFB. Ta różnica energii $E_{pO}^{\text{G3}} - E_{pO}^{\text{G1}}$ okazała się być wprost proporcjonalna do temperatury Curie T_C kryształów ze współczynnikiem determinacji $R = 0.988$. Otrzymany wynik wskazuje na korelację pomiędzy parametrami elektronowej struktury pasmowej a temperaturą ferroelektrycznego przejścia fazowego kryształów grupy TGS.



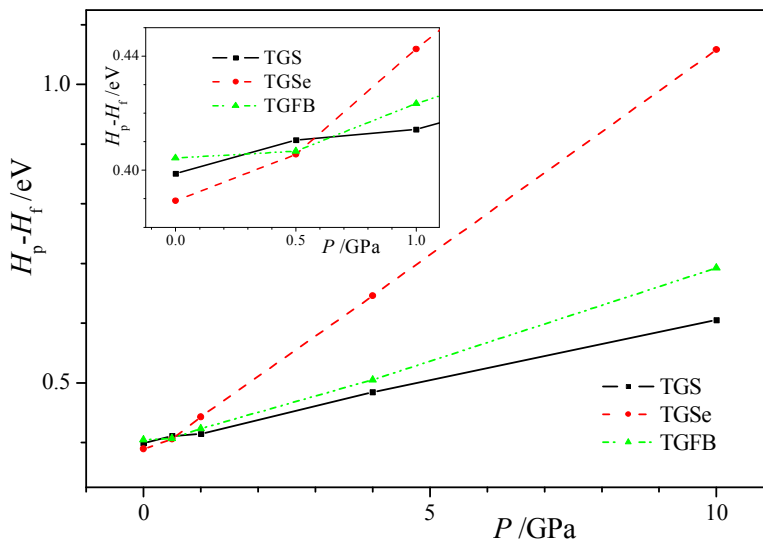
Rys. 2. Częstkowe gęstości stanów elektronowych (PDOS) tlenu w grupach SO_4 , glicyny-1 (G1), glicyny-2 (G2), i glicyny-3 (G3) kryształu TGS



Rys. 3. Częstkowe gęstości stanów elektronowych (PDOS) tlenu w grupach SeO_4 , glicyny-1 (G1), glicyny-2 (G2), i glicyny-3 (G3) kryształu TGSe

W związku z tym, że energia całkowita E odzwierciedla wszystkie główne oddziaływania w kryształach, rozsądnym jest sprawdzenie korelacji różnicy energii całkowitych faz para- i ferroelektrycznej $E_p - E_f$ a odpowiednich temperatur Curie T_C kryształów TGS, TGSe i TGFB. Obliczone wielkości $E_p - E_f$ dla TGS, TGSe

i TGFb okazały się być proporcjonalnymi do odpowiednich temperatur Curie T_C przy zewnętrznym ciśnieniu hydrostatycznym $P = 0$ (Rys. 4, wstawka). Na rysunku 4, entalpia H jest równa energii całkowitej E kryształu przy ciśnieniu hydrostatycznym $P = 0$, zgodnie z definicją tej wielkości, $H = E + PV$. Otrzymaliśmy także wyraźne podobieństwo między barycznymi zależnościami wspomnianej wyżej różnicy entalpii $H_p - H_f = \varphi(P)$ w zakresie do 10 GPa (Rys. 4) a doświadczalnie obserwowanymi zależnościami barycznymi temperatury Curie kryształów badanych $T_C = \psi(P)$ w zakresie do 0.7 GPa [15, 16]. Zadowalająca korelacja obserwuje się także między obliczonymi wielkościami nachylenia dH_p/dP (Rys. 4) a doświadczalnymi wartościami współczynnika barycznej zależności temperatury Curie dT_C/dP : $dT_C^{\text{TGS}}/dP = 26$ K/GPa [15], $dT_C^{\text{TGSe}}/dP = 37$ K/GPa [15, 17], i $dT_C^{\text{TGFb}}/dP = 25$ K/GPa [16]. Podobna proporcjonalność zachodzi pomiędzy różnicami energii całkowitych $E_p - E_f$ kryształów grupy TGS a ciśnieniem hydrostatycznym P , co, z uwzględnieniem rezultatów prac [15 - 17], wskazuje na korelację pomiędzy wielkościami $E_p - E_f$ i T_C . Opisanie wyżej wyniki badań kryształów grupy TGS za pomocą obliczeń w ramach DFT otrzymane po raz pierwszy. Otrzymany tutaj wniosek o korelacji wielkości $E_p - E_f$ i T_C generalnie jest oczekiwany, biorąc pod uwagę mechanizm typu „porządek – błąd” ferroelektrycznego przejścia fazowego kryształów grupy TGS. Według tego mechanizmu, temperatura Curie T_C kryształów grupy TGS zależy od bariery energii między dwoma możliwymi orientacjami grupy glicyny-1 o przeciwnym znaku momentu dipolowego w strukturze kryształów [18].



Rys. 4. Baryczne zależności różnicy entalpii w fazie paraelektrycznej i ferroelektrycznej $H_p - H_f = f(P)$ kryształów TGS, TGSe i TGFb. Na wstawce są zależności $H_p - H_f = f(P)$ w zakresie 0 GPa do 1,1 GPa

4. Podsumowanie

Uwzględnienie międzyatomowych oddziaływań dyspersyjnych w obliczeniach struktury elektronowej pasmowej z pierwszych zasad (*ab initio*) ferroelektrycznych kryształów TGS, TGSe i TGFB, cechujących się stosunkowo dużymi komórkami elementarnymi, wyraźnie ulepsza pokrywanie się wartości obliczonych i doświadczalnych wymiarów geometrycznych komórek. Wpływ oddziaływań dyspersyjnych na wartości przerwy międzypasmowej E_g kryształów jest stosunkowo niewielki.

Ujawniono po raz pierwszy wyraźną korelację między parametrami struktury elektronowej (gęstości stanów elektronowych, energii całkowitej, entalpii) a temperaturą Curie ferroelektrycznych przejść fazowych kryształów TGS, TGSe i TGFB. Otrzymana korelacja wskazuje na ważność układu elektronowego kryształów badanych w kształtowaniu ich właściwości ferroelektrycznych.

Różnice właściwości elektronowych kryształów TGSe i TGS pochodzą głównie z różnicy stanów izolowanych par elektronów atomów tlenu anionów SeO_4 (TGSe) i SO_4 (TGS), spowodowanej większym ekranowaniem pola elektrycznego jądra jonu selenu w porównaniu do takiego ekranowania jądra jonu siarki.

Bibliografia

1. Matthias B.T., Miller C.E., Remeika J.R., *Ferroelectricity of glycine sulfate*, "Phys. Rev." 104 (1956), 849-850.
2. Hoshino S., Okaya I., Pepinsky R., Hoshino S., Okaya I., Pepinsky R., *Crystal structure of the ferroelectric phase of (glycine)₃H₂SO₄*, „Phys. Rev.” 115 (1959), 323-330.
3. Jona F., Shirane G., *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, New York, 1962.
4. Romanyuk N.A., Kostetskyy A.M., Viblyy I.F., *Dispersion and temperature dependence of refractive indices of pure triglycine sulfate crystals*, „Ukr. J. Phys.” 21 (1976), 207-209.
5. Kostetskyy A.M., Romanyuk N.A., *Dispersion and temperature dependence of refractive indices of triglycine sulfate and triglycine fluoroberyllate*, „Ukr. J. Phys.” 22 (1977), 963-969.
6. Andriyevsky B., Esser N., Patryn A., Cobet C., Ciepluch-Trojanek W., Romanyuk M., *Band structure and UV optical spectra of TGS crystals in the range of 4-10 eV*, „Physica B: Physics of Condensed Matter” 373 (2006), 328-333.
7. Andriyevsky B., Ciepluch-Trojanek W., Patryn A., Esser N., Cobet C., Romanyuk M., *Band structure and optical spectra of ferroelectric triglycine sulphate*, „Phase Transitions” 80 (2007), 31-37.

8. ANDRIYEVSKY B., Ciepluch-Trojanek W., Cobet C., Patryn A., Esser N., *Optical spectra of triglycine sulphate crystals in the range of 7 – 33 eV and its changes at phase transition*, „Phase Transitions”, 81 (2008), 949–961.
9. ANDRIYEVSKY B., Patryn A., Cobet C., Mytsyk B., Esser N., *Ellipsometric study of electronic excitations in triglycine sulfate and triglycine selenate crystals*, „Phys. Stat. Solidi (b)” 246 (2009), 2337–2340.
10. ANDRIYEVSKY B., Doll K., *Electronic structure and related properties of the ferroelectric crystal triglycine sulfate*, „J. Phys. Chem. Solids” 70 (2009), 84–91.
11. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.J., Refson K., Payne M.C., *First principles methods using CASTEP*, „Zeitschrift für Kristallographie” 220 (2005), 567–570.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., *Generalized gradient approximation made simple*, „Phys. Rev. Lett.” 77 (1996) 3865–3868.
13. Vanderbilt D., *Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism*, „Phys. Rev.” B 41 (1990), 7892–7895.
14. McNellis E.R., Meyer J., Reuter K., *Azobenzene at coinage metal surfaces: Role of dispersive van der Waals interactions*, “Phys. Rev. B” 80 (2009), 205414.
15. Jona F., Shirane G., *Effect of hydrostatic pressure on the ferroelectric properties of tri-glycine sulfate and selenate*, “Phys. Rev.” B 117 (1960), 139.
16. Mylov V.P., Polandov I.N., Strukov B.A., *Changes in the dielectric properties of triglycine fluoroberyllate under the action of hydrostatic pressure*, “Sov. Phys. - Solid State” 10 (1968), 2375–2376.
17. Polandov I.N., Mylov V.P., Strukov B.A., Varikash V.M., *Investigation of the ferroelectric properties of triglycine selenate at high hydrostatic pressures*, “Sov. Phys. - Solid State” 10 (1968), 1092–1096.
18. Choudhury R.R., Chitra R., *Phase transition in triglycine family of hydrogen bonded ferroelectrics: An interpretation based on structural studies*, „Pramana J. Phys.” 63 (2004), 107–115.

Abstract

Comparative studies of the electronic band structures of the ferroelectric crystals triglycine sulfate (TGS) $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, triglycine selenate (TGSe) $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SeO}_4$ and triglycine fluoroberyllate (TGFB) $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{BeF}_4$ have been performed. The respective *ab initio* calculations have been carried out in the framework of the density functional theory (DFT) with taking into account the interatomic dispersion interactions. The method applied has permitted to obtain results which agree better with corresponding

experimental studies. The correlation of the calculated total energy and the Curie temperature for TGS, TGSe and TGFB has been detected for the first time.

Key words: ferroelectric crystals, electronic band structure, Curie temperature

Streszczenie

Wykonano porównawcze badania struktur elektronowych pasmowych ferroelektrycznych kryształów siarczanu trójglicyny (*TriGlycine Sulfate*, TGS), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, selenianu trójglicyny (*TriGlycine Selenate*, TGSe), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$, oraz fluoroberylanu trójglicyny (*TriGlycine FluoroBeryllate*, TGFB), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$. Odpowiednie obliczenia z pierwszych zasad (*ab initio*) przeprowadzono w ramach teorii funkcjonału gęstości z uwzględnieniem międzyatomowych oddziaływań dyspersyjnych. Zastosowana metoda pozwoliła na otrzymanie wyników, lepiej pokrywających się z badaniami doświadczalnymi. Po raz pierwszy została zaobserwowana korelacja obliczonej energii całkowitej i temperatury Curie kryształów TGS, TGSe i TGFB.

Słowa kluczowe: kryształy ferroelektryczne, struktura elektronowa pasmowa, temperatura Curie