

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК: 535.323, 535.53, 537.226, 548

ЗОННА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ Rb_2ZnCl_4 У ПАРАЕЛЕКТРИЧНІЙ ФАЗІ

В. Курляк, О. Бовгира, В. Стадник, І. Матвіїшин,
В. Стахура, Л.-Д. Карплюк

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
bovyra@gmail.com, vasylstadnyk@ukr.net

На підставі самоузгодженого розрахунку в межах теорії функціонала електронної густини з використанням ультрам'яких псевдопотенціалів та різних апроксимацій для опису потенціалу електрон-електронної взаємодії (LDA і GGA) визначено зонно-енергетичні діаграми та розподіли густини електронних станів кристалів Rb_2ZnCl_4 в орторомбічній параелектричній фазі. Найменша пряма заборонена щілина (точка Г) становить 4,61 еВ у випадку GGA та 4,34 еВ у випадку LDA. Зони валентного комплексу вирізняються порівняно слабкою дисперсією в k -просторі, тоді як зони провідності мають значну дисперсію. Область найвищої дисперсії зон локалізована поблизу центра зони Бріллюена – точки Г. На підставі вивчення парціальних внесків окремих груп зон у розподіл густини станів визначено їхній генезис. Основний внесок у густину станів в області -4,6 еВ припадає на d -орбіталі Zn. Верхні зони валентного комплексу формують $3p$ -орбіталі хлору, гібридизовані з $5s$ - та $4p$ -станами рубідію, а також $3d$ -орбіталями цинку. Чотири нижні зони провідності значною мірою формуються s -орбіталями Rb. Лише до четвертої зони провідності значний внесок роблять s -стани Zn, локалізовані поблизу точки Z зони Бріллюена, гібридизовані з p -станами хлору.

Ключові слова: електронна густина, зонна структура, електрон-електронна взаємодія.

Успішне вивчення фазових переходів методами оптичної спектроскопії та люмінесценції, аналіз та інтерпретація спектрів неможливі без чіткого уявлення про зонну структуру кристалів. На момент виконання роботи розрахунків структури енергетичних зон кристалів Rb_2ZnCl_4 не було, що має очевидне підґрунтя. Інтенсивні експериментальні дослідження цих кристалів не створили сукупності експериментальних даних, які дають змогу доповнити параметризаційну процедуру в традиційному емпіричному розрахунку. Тому отримати вірогідні відомості про зонно-енергетичний спектр та механізми переходів монокристалів Rb_2ZnCl_4 можливо лише завдяки обчисленням з перших принципів.

Нижче наведено результати теоретичних *ab initio* розрахунків структури енергетичних зон та уявної частини ϵ_2 комплексної діелектричної проникності монокристалів Rb_2ZnCl_4 у параелектричній орторомбічній фазі.

Тетрахлорцинкат рубідію Rb_2ZnCl_4 належить до структурного типу $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ із загальною формулою A_2BX_4 , де A – лужний метал, BX_4 – тетраедричні групи [1–3]. Як і більшість кристалів цієї групи, Rb_2ZnCl_4 зазнає низки фазових переходів у разі зміни температури: за температури вище 303 К кристалізується в орторомбічній фазі типу $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$,

нижче 303 К переходить у несумірну структуру, яка за температури 192 К перетворюється в сегнетоелектричну сумірну гексагональну структуру, що, відповідно, за 74 К переходить у моноклінну структуру [4–6].

Дослідження довгохвильового краю фундаментального поглинання (ФП) кристалів Rb_2ZnCl_4 , наведені у [7], засвідчують непрямий характер найменших міжзонних переходів.

ФП активно вивчають за допомогою методів оптичної спектроскопії та люмінесценції. Однак аналіз та інтерпретація спектрів є неможливими без чіткого уявлення про зонну структуру кристалів. На момент виконання роботи розрахунків структури енергетичних зон у k -просторі кристалів Rb_2ZnCl_4 не було. Теоретичні дослідження цієї сполуки в параелектричній фазі на мікроскопічному рівні з використанням міжіонних потенціалів Гордона–Кіма наведені у [8]. У цій праці використано наближення жорстких іонів та припущення, що хімічні зв'язки в кристалі є повністю іонними. У працях [9, 10] проведено структурну оптимізацію, моделювання методом молекулярної динаміки і розрахунки динаміки ґратки кристалів Rb_2ZnCl_4 з використанням внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних *ab initio* потенціалів. Порівняно з більш раннім описом системи за допомогою моделі поляризованих іонів, цей підхід враховував ефект ковалентності внутрішньомолекулярних зв'язків. Розрахунки засвідчили добре узгодження з експериментальними структурними властивостями статичних фаз $Pnam$ і $Pna2_1$ і температури переходу між першою і другою фазами.

Проте інтенсивні експериментальні дослідження цих кристалів не створили сукупності даних, які дають змогу доповнити параметризаційну процедуру в традиційному емпіричному розрахунку. Тому отримати відомості про зонно-енергетичний спектр і механізми міжзонних переходів монокристалів Rb_2ZnCl_4 можливо лише завдяки обчисленням з перших принципів.

Поряд з експериментальними дослідженнями оптичних спектрів спектри дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної функції можна отримати також із даних зонно-енергетичних розрахунків хвильових функцій і власних значень енергії валентних і віртуальних станів. Результати таких обчислень стануть корисними під час порівняння з експериментальними залежностями оптичних констант, зокрема, показників заломлення та подвійне променезаломлення в області прозорості кристала.

Методика розрахунків

Розрахунки повної електронної енергії кристалів проводили самоузгоджено в межах теорії функціонала електронної густини (DFT) методом псевдопотенціалу з використанням базису плоских хвиль.

Для опису обмінно-кореляційного потенціалу використано наближення узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) у зображення Педью–Бурке–Ернзергофа (PBE) [11] та наближення локальної густини (LDA) у формі Цеперлі–Алдера [12] і параметризації Педью–Цунгера [13].

Для опису іонних потенціалів застосовано ультратрам'які псевдопотенціали Вандербільта [14] для таких електронних конфігурацій іонів: $4s^2 4p^6 5s^1$ для Rb, $3d^{10} 4s^2$ для Zn і $3s^2 3p^5$ для Cl. Критерієм збіжності процедури самоузгодження, тобто різниці електронних енергій на послідовних ітераціях визначено $\Delta E < 2 \cdot 10^{-6}$ eV.

Серед величин, які отримують на підставі першопринципних розрахунків електронних та структурних властивостей простих твердих тіл, є їхні кристалічні структури, параметри ґратки, пружні константи, такі як об'ємний модуль пружності та модуль зсу-

ву, енергії зв'язку, фононні спектри, та інші статичні й динамічні властивості. Під час розгляду електронних властивостей також наводять похідні за тиском прямих і непрямих заборонених щілин та рентгенівські структурні фактори. Усі ці параметри отримують з повної енергії системи.

Тому перед розрахунком основних властивостей електронного спектра, таких як повна енергія, дисперсія електронних станів у k -просторі, розподіл густини станів, проводили оптимізацію (релаксацію) позицій іонів в елементарній комірці та параметрів ґратки досліджуваних кристалів.

Під час оптимізації геометрії для інтегрування за першою зоною Бріллюена (ЗБ) цю зону розбивали на сітку точок $4 \times 4 \times 4$, обрану за схемою Монхорста–Пека [15]. У розрахунку густини станів кількість k -точок становила $6 \times 6 \times 6$.

Зонну діаграму будували за такими напрямками в оберненому просторі, що з'єднують точки високої симетрії: Γ (0; 0; 0); Z (0; 0; 0,5); T (0; 0,5; 0,5); Y (0; 0,5; 0); S (0,5; 0,5; 0); X (0,5; 0; 0); U (0,5; 0; 0,5); R (0,5; 0,5; 0,5) (рис. 1). Кожний такий напрям розбивали на вісім проміжних точок.

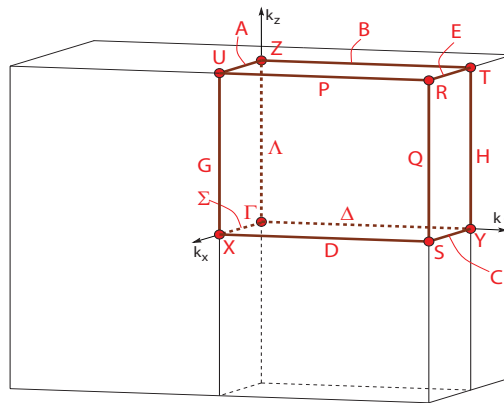


Рис. 1. Точки і лінії високої симетрії у першій зоні Бріллюена для кристалів симетрії $Pnma$ (D_{2h}^{16}) [16].

Результати розрахунку зонно-енергетичної структури.

Монокристали Rb_2ZnCl_4 мають характерну для кристалів групи β - K_2SO_4 будову елементарної комірки (рис. 2). У параелектричній фазі за температури понад 303 К Rb_2ZnCl_4 кристалізується в орторомбічній фазі симетрії $Pnma$ (D_{2h}^{16}) і є ізоструктурним зі сполукою Cs_2ZnBr_4 .

Для того, щоб перевірити, наскільки експериментальні параметри ґратки відрізняються від рівноважних, проведено оптимізацію моделі структури, яка полягає у знаходженні мінімуму повної енергії залежно від об'єму елементарної комірки кристала. У ході обчислення повної енергії для різних об'ємів елементарної комірки проводили релаксацію позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважали досягнутою, коли значення сил, які діють на атоми, ставали меншими $0,05$ еВ/Å і об'ємне напруження було менше $0,1$ ГПа.

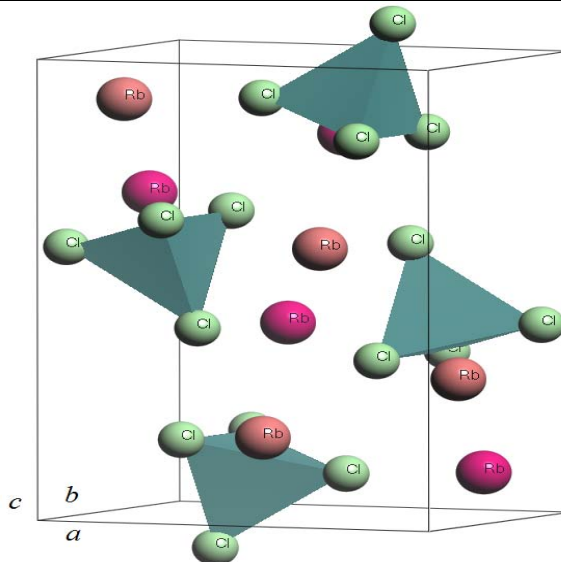


Рис. 2. Кристалічна структура Rb_2ZnCl_4 у параелектричній фазі.

У випадку розрахунку з використанням обмінно-кореляційного потенціалу у формі LDA маємо недооцінку експериментальних значень: для параметра a у межах 3,6 %, для b – 5,9, для c – 2,9 %. У випадку GGA маємо перевищення теоретичних значень порівняно з експериментальними: для параметра a у межах 1,2 %, для b – 1,0, для c – 1,6 %. Така поведінка є характерною для розрахунків з використанням згаданих апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу. Відношення параметрів c/b , яке має вирішальне значення для існування фазового переходу в несумірну структуру, у цьому кристалі [17] становить 1,76 для розрахунків GGA, що добре узгоджується зі значенням 1,75 для експериментальної структури. Це засвідчує, що тоді як розбіжності в абсолютних довжинах осей є суттєвими, теоретична структура зберігає ті основні елементи симетрії системи, що визначають її властивості, зокрема, у разі вивчення фазових переходів.

Відносні позиції атомів в елементарній комірці після проведення структурної оптимізації є дуже близькими до експериментальних даних. Максимальне відхилення для GGA (LDA) становить 6,3 % (6,6 %) для атома Rb(1). Усі відхилення є в межах температурних флуктуацій позицій атомів у структурі Rb_2ZnCl_4 [5, 6].

Однією з основних структурних одиниць цієї родини кристалів є тетраедричні групи BX_4 , зокрема ZnCl_4 . Відстані $\text{Zn}-\text{Cl}$ є в межах від 2,233 до 2,254 Å [5] і кути $\text{Cl}-\text{Zn}-\text{Cl}$ змінюються від 106,2 до 114,3°. Ці кутові відхилення від значення 109,5° в ідеальному тетраедрі пов'язують зі зміщенням атома галогену Cl(2) від ідеальної тетраедричної позиції. Атоми Cl(1) та Cl(3) зміщуються менше. Порівняння теоретично розрахованих конфігурацій тетраедрів з експериментальними даними зображено на рис. 3.

Групи ZnCl_4^{2-} в теоретично отриманій структурі мають такі ж орієнтації вздовж кристалографічних осей, як і в експериментальній. Отримані в результаті зонних розрахунків задовільні структурні параметри вказують на те, що використані методи дають адекватний опис поверхні потенціальної енергії кристалів Rb_2ZnCl_4 в орторомбічній структурі D_{2h}^{16} .

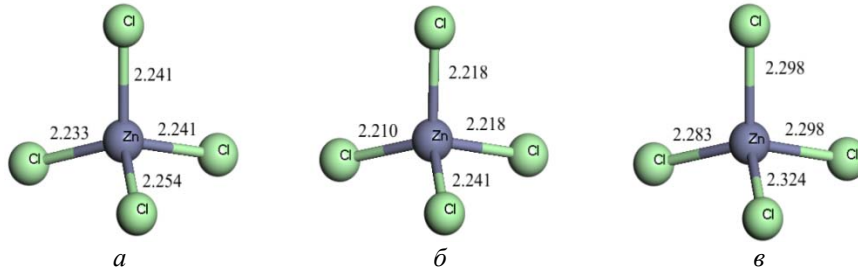


Рис. 3. Міжатомні відстані в тетраедрах $ZnCl_4$, Å:
a – експериментальні значення [5]; *b* – теоретичні розрахунки LDA;
v – теоретичні розрахунки GGA.

Розрахунки зонної структури кристала Rb_2ZnCl_4 виконано з використанням двох апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу (GGA і LDA) у базисі плоских хвиль (гранична кінетична енергія $E_{cut} = \frac{1}{2} G_{max}^2 = 380$ еВ). Вибір такого великого базису плоских хвиль у випадку ультрам'яких псевдопотенціалів зумовлений включенням у розрахунок зонної структури $3d$ -орбіталей цинку. Для визначення самоузгодженого потенціалу виконано 12 ітераційних циклів.

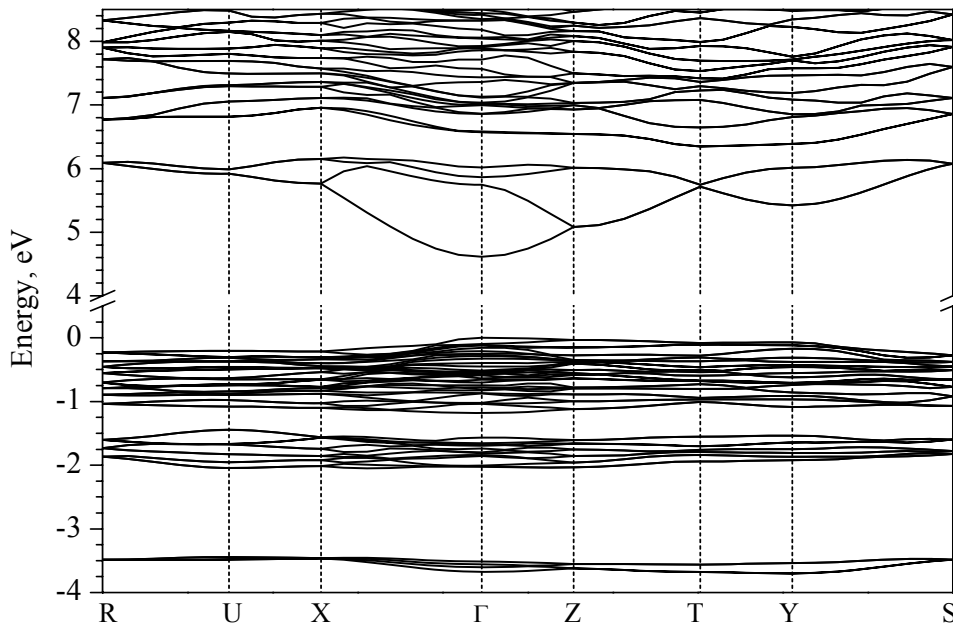


Рис. 4. Фрагмент зонно-енергетичної діаграми Rb_2ZnCl_4 (GGA-потенціал).

На рис. 4 фрагмент розрахованої зонно-енергетичної діаграми (GGA) зображено вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена. Оскільки елементарна комірка орторомбічного Rb_2ZnCl_4 містить чотири формульні одиниці, то у валентному комплексі отримуємо 116 енергетичних зон. Загалом зони валентного комплексу вирізняються порівняно слабкою дисперсією в k -просторі, тоді як зони провідності мають значну дисперсію. Область найвищої дисперсії зон локалізована поблизу центра зони Бріллюена – точки Γ . Найменша пряма заборонена щілина (точка Γ) становить 4,61 eV у випадку GGA та 4,34 eV у випадку LDA, однак потрібно мати на увазі заниження значення енергетичної щілини, характерне для розрахунків у формалізмі функціонала електронної густини.

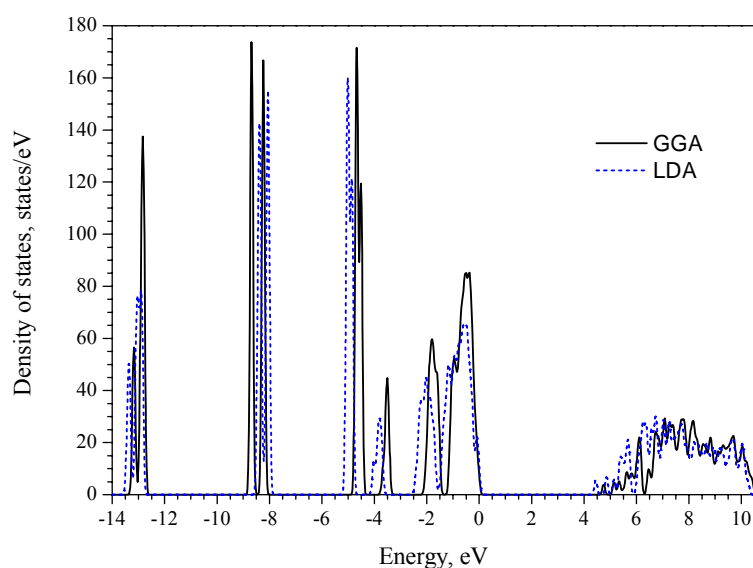


Рис. 5. Розподіл повної густини станів для кристалів Rb_2ZnCl_4 .

На рис. 5 зображено розподіли повної густини станів, одержані в наближеннях GGA та LDA. Як бачимо, в обох випадках розподіл зон залишається однаковим; незначно змінюється енергетичне положення окремих груп зон валентного комплексу. У випадку використання GGA отримано більше значення ширини забороненої зони E_g , що з урахуванням ліпшого узгодження теоретичних параметрів ґратки та іонних позицій з експериментальними структурними даними свідчить про доцільність застосування саме цього наближення обмінно-кореляційного потенціалу в подальших розрахунках. Отже, у подальшому аналізі ми наводитимемо лише результати, одержані з використанням GGA.

Таблиця 1

Атомна заселеність складових компонентів у кристалі Rb_2ZnCl_4

Тип	s -орбіталі	p -орбіталі	Загальна	Заряд (e)
Rb	2,11	5,92	8,03	0,98
Zn	0,64	1,07	1,71	0,30
Cl	1,95	5,60	7,55	-0,55

У табл. 1 і 2 наведено атомну заселеність, заряд і довжини відповідних зв'язків кристала Rb_2ZnCl_4 . Заряд комплексу $[\text{ZnCl}_4]$ за даними заселеності орбіталей у кристалі Rb_2ZnCl_4 становить $-1,90$.

Максимальна заселеність зв'язку $\text{Zn}-\text{Cl}$ в тетраедрі ZnCl_4 становить $0,56$. Цей факт підтверджує припущення про високу ковалентність зв'язків $\text{Zn}-\text{Cl}$.

Таблиця 2

Довжина і ступінь заселеності найкоротших атомних зв'язків в кристалі Rb_2ZnCl_4

Зв'язок	Довжина, Å	Заселеність
Zn – Cl(1)	2.283	0,56
Zn – Cl(2)	2.298	0,49
Zn – Cl(3)	2.324	0,54

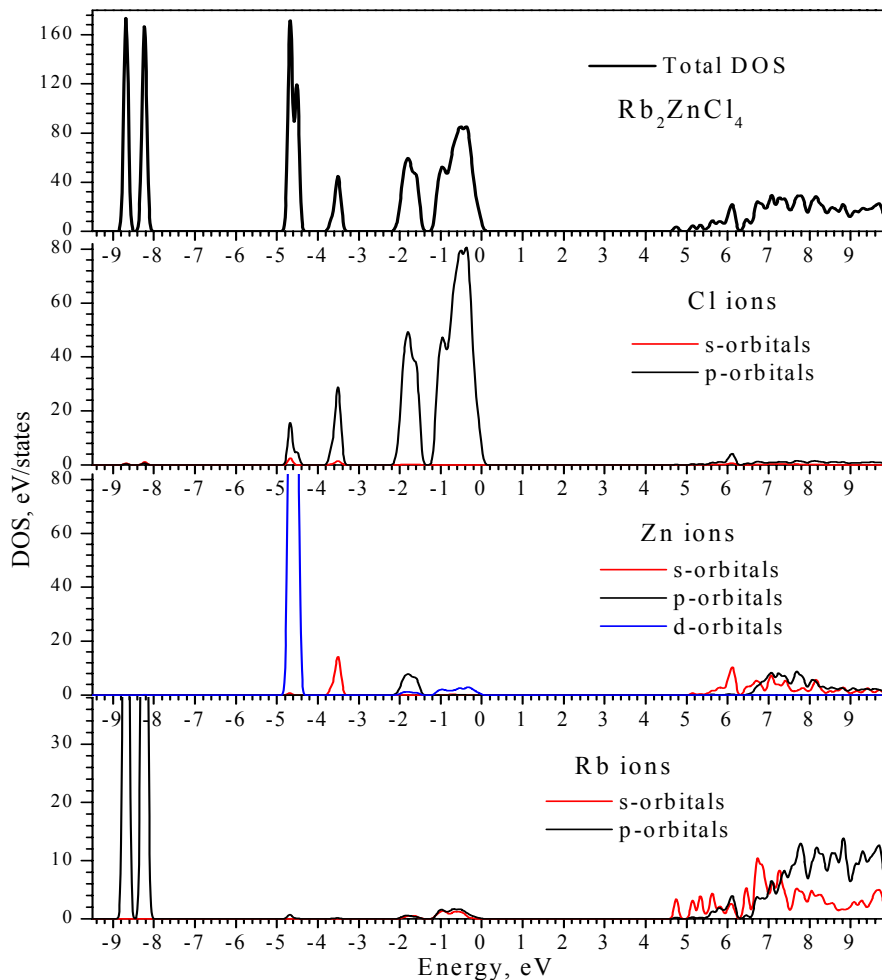


Рис. 6. Розподіл повної густини станів та парціальні внески орбіталей окремих іонів для кристала Rb_2ZnCl_4 .

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної густини станів (рис. 6) та парціальних внесків окремих зон в електронну густину дав змогу визначити генезис валентних зон і нижніх зон провідності кристалів Rb_2ZnCl_4 .

Розраховані розподіли густини станів підлягали гаусовому розширенню (0,05 еВ), що проводять для врахування експериментального розділення та ефектів часу життя електронів.

Валентний комплекс монокристалів Rb_2ZnCl_4 складається з окремих вузьких груп зон, розділених енергетичними проміжками.

Область густини станів поблизу мітки -13 еВ (див. рис. 5) за шкалою енергії зв'язку формується зв'язаними $3s$ -станами Cl. Зони $3p$ Cl станів розділені на три підзони (див. рис. 6), від 0 до $-1,0$ еВ, від $-1,2$ до $-2,2$ еВ, від $-3,2$ до $-3,8$ еВ. До другої області суттєво підмішані $4p$ Zn стани, а у третю область $-4s$ -Zn стани. В інтервалі від -8 до -9 еВ розташовані зони, сформовані $4p$ -орбіталами рубідію. Основний внесок у густину станів в області $-4,6$ еВ припадає на d -орбіталі Zn. Важливо зазначити про внесок d -орбіталей Zn у зони, що разом із p -станами хлору та гібридизованими sp -станами Rb формують вершину валентного комплексу.

У зоні провідності спостерігаємо чотири зони в інтервалі $4,61$ – $6,25$ еВ, відділені від решти зон провідності невеликим енергетичним проміжком. Найнижча зона провідності пов'язана з s -станами рубідію для квазіімпульсів електронів провідності з високосиметричної лінії зони Бріллюена Γ – Z . Три наступні зони провідності також значно сформовані s -орбіталами Rb з інших точок k -простору. Лише у четверту зону провідності більший внесок роблять s -стани Zn, локалізовані поблизу точки Z зони Бріллюена, гібридизовані з p -станами хлору. Власне з цими станами цинку (t . Z) можна пов'язувати характерний пік непрямозонного переходу, що простежується у довгохвильовій ділянці спектра ФП. Можна стверджувати також, що піки поблизу краю ФП формуються завдяки переходам між p -станами Cl вершини валентної зони та s -станами Rb трьох нижніх зон провідності. Наступні зони провідності ($>6,3$ еВ) сформовані sp -гібридизованими орбіталами Rb та sp -орбіталами Zn з незначною домішкою p -станів Cl.

Отже, на підставі самоузгодженого розрахунку в межах теорії функціонала електронної густини з використанням ультрам'яких псевдопотенціалів та різних апроксимацій для опису потенціалу електрон-електронної взаємодії (LDA і GGA) визначено зонно-енергетичні діаграми та розподіли густини електронних станів кристалів Rb_2ZnCl_4 в орторомбічній параелектричній фазі. Найменша пряма заборонена щілина (точка Γ) становить $4,61$ еВ у випадку GGA та $4,34$ еВ у випадку LDA. Зони валентного комплексу вирізняються порівняно слабкою дисперсією в k -просторі, тоді як зони провідності мають значну дисперсію, що свідчить про анізотропію ефективних мас носіїв заряду, яка є особливо великою поблизу центра зони Бріллюена. Результати розрахунків засвідчують певні особливості електронної структури кристалів Rb_2ZnCl_4 . Наприклад, у зоні провідності є чотири підзони, відокремлені від інших зон.

На основі вивчення парціальних внесків окремих груп зон у розподіл густини станів визначено їхній генезис. Основний внесок у густину станів в області $-4,6$ еВ припадає на d -орбіталі Zn. Верхні зони валентного комплексу формують $3p$ -орбіталі хлору, гібридизовані з $5s$ - та $4p$ -станами рубідію, а також $3d$ -орбіталами цинку. Чотири нижні зони провідності значно формуються s -орбіталами Rb. Лише у четверту зону провідності значний внесок роблять s -стани Zn, локалізовані поблизу точки Z зони Бріллюена, гібридизовані з p -станами хлору.

1. *Tsuda K.* Electron microscope study on commensurate-incommensurate phase transitions of Rb_2ZnCl_4 crystals / K. Tsuda, M. Yamamoto, K. Yagi // J. Phys. Soc. Japan. – 1988. – Vol. 57, N 6. – P. 2057–2068.
2. *Sakata T.* Kinetic process of the incommensurate–commensurate phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / T. Sakata, K. Hamano, K. Ema // J. Phys. Soc. Japan. – 1988. – Vol. 57, N 12. – P. 4242–4254.
3. *Blinic R.* Metastable chaotic state and the soliton density in incommensurate Rb_2ZnCl_4 / R. Blinc, P. Prelovsek, A. Levstik, C. Filipic // Physical Review. – 1984. – Vol. 29, N 3. – P. 1508–1511.
4. *Prelovsek P.* Defect and fluctuation at the incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4 / P. Prelovsek, R. Blinc // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1984. – Vol. 17. – P. 577–588.
5. *Suncluary R.* Electrooptic properties of Rb_2ZnCl_4 in the incommensurate and ferroelectric phases / R. Suncluary, P. Gunter // Phys. Stat. Solidi (a). – 1984. – Vol. 84. – P. 103–111.
6. *Gunter P.* Evidence for the low temperature phase transition in Rb_2ZnCl_4 from dielectric constant and birefringence measurements / P. Gunter, R. Suncluary, F. Rohner, H. Arend // Solid State Commun. – 1981. – Vol. 37. – P. 883–888.
7. *Abu El-Fadl A.* Electrical and optical investigations of Rb_2ZnCl_4 crystals in the vicinity of the incommensurate phase / A. Abu El-Fadl // Eur. Phys. J. Appl. – 1998. – Vol. 4(1). – P. 5–9.
8. *Edwardson J.* Simulation of normal Rb_2ZnCl_4 near incommensurate transitions / J. Edwardson, V. Katkanant, J. R. Hardy, L. L. Boyer // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 35. – P. 8470–8477.
9. *Katkanant V.* First principles theoretical explanation of incommensurate behavior in Rb_2ZnCl_4 / V. Katkanant, P. J. Edwardson, J. R. Hardy, L. L. Boyer // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 57. – P. 2033.
10. *Lu H.* Simulations of phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / H. M. Lu and J. R. Hardy // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46. – P. 7609–7620.
11. *Perdew J. P.* Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 1396–1405.
12. *Ceperley D. M.* Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method Phys / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Rev. Lett. – 1980. – Vol. 45. – P. 566.
13. *Perdew J. P.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048.
14. *Vanderbilt D.* Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41. – P. 7892.
15. *Monkhorst H. J.* Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188.
16. *Aroyo M. I.* Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server / M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek // Acta Cryst. – 2014. – Vol. A70. – P. 126.

17. Bagautdinov B. Evolution of the structure of Rb_2ZnCl_4 over the temperature range 4.2–310 K / В. Bagautdinov, V. Shekhtman // Phys. of the solid state. – 1999. – Vol. 41. – P. 987–993.

Стаття: надійшла до редакції 18.03.2015,
доопрацьована 30.03.2015,
прийнята до друку 01.04.2015.

THE BAND STRUCTURE OF Rb_2ZnCl_4 CRYSTALS IN PARAELECTRIC PHASE

V. Kurlyak, O. Bovgyra, V. Stadnyk, I. Matviishyn, V. Stakhura, L.-D. Karpluk

*Ivan Franko National University of Lviv,
8 Kyrylo and Mefodij St., UA-79005 Lviv, Ukraine
bovgyra@gmail.com, vasylstadnyk@ukr.net*

On the basis of self-consistently calculation a framework of the density functional theory using the ultra-soft pseudopotentials and different approximations for description of potential of electron-electronic interaction (LDA і GGA) the band-power diagrams and distributions of electronic states of Rb_2ZnCl_4 crystals are determined in a orthorombic paraelectric phase. The minimum direct band gap (at the Γ point) is equal to 4.61 eV (for GGA) and 4.34 eV (for LDA). The bands of valency complex are marked relatively weak dispersion in k -space, while the bands of conductivity own considerable dispersion.

On the basis of study of partial payments of separate groups of zones their genesis is certain in distribution of closeness of the states. Basic contribution to the states density in area of -4.6 eV is on the d -orbital of Zn. Overhead zones of valency complex formed the $3p$ -orbitals of chlorine, hybridized from $5s$ - and $4p$ -states to rubidium, and also by the $3d$ -orbitals of zinc. Four lower zones of conductivity in a large measure are formed by the s -orbitals of Rb. Only to the fourth zone of conductivity considerable payment is given by the s -states of Zn, noncommunicative near-by the point of Z of zone of Brilluen, hybridized with the p -states of chlorine.

Key words: electron density, band structure, electron-electronic interaction

**ЗОННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ Rb_2ZnCl_4
В ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ****В. Курляк, О. Бовгира, В. Стадник, И. Матвишин, В. Стахура, Л.-Д. Карплюк**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина
bovyra@gmail.com, vasylstadnyk@ukr.net*

На основе самосогласованного расчета в пределах теории функционала электронной плотности с использованием ультрамягких псевдопотенциалов и разных аппроксимаций для описания потенциала электрон-электронного взаимодействия (LDA и GGA) определены зонно-энергетические диаграммы и распределение плотности электронных состояний кристаллов Rb_2ZnCl_4 в орторомбической параэлектрической фазе. Наименьшая прямая запрещенная щель (точка Г) составляет 4,61 эВ для GGA и 4,34 эВ для LDA. Зоны валентного комплекса характеризуются относительно слабой дисперсией в k -пространстве, тогда как зоны проводимости владеют значительной дисперсией. Зоны валентного комплекса характеризуются относительно слабой дисперсией в k -пространстве, тогда как зоны проводимости владеют значительной дисперсией. Область наивысшей дисперсии зон локализована возле центра зоны Бриллюэна – точки Г. На основе изучения парциальных вкладов отдельных групп зон в распределение плотности состояний определен их генезис. Основной вклад в плотность состояний в области -4,6 эВ припадает на d -орбитали Zn. Верхние зоны валентного комплекса формируются $3p$ -орбиталями хлора, которые гибридизованы с $5s$ - и $4p$ -состояниями рубидия, а также $3d$ -орбиталями цинка. Четыре нижние зоны проводимости значительно формируются s -орбиталями Rb. Только до четвертой зоны проводимости значительный вклад дают s -состояния Zn, локализованные возле точки Z зоны Бриллюэна, которая гибридизована из p -состояниями хлора.

Ключевые слова: электронная плотность, зонная структура, электрон-электронное взаимодействие.