

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{SrB}_4\text{O}_7$

Игнатова Н.Ю.

Научный руководитель канд. ф-м. наук Кузубов А.А.

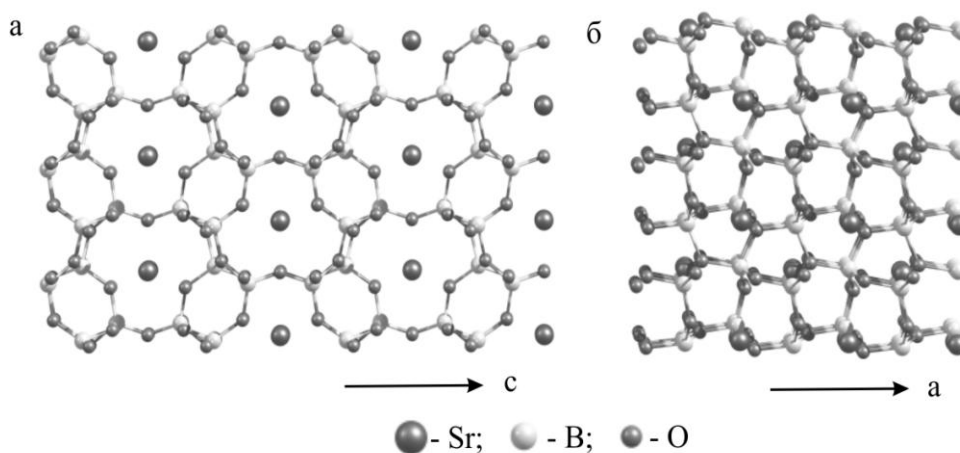
*Сибирский федеральный университет*

Тетраборат стронция  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  (SBO) известен, как перспективный нелинейно-оптический материал с высокой механической прочностью (9 по Моосу) и низкой гигроскопичностью [1]. Согласно оценкам, SBO может быть сопоставим по нелинейной оптической восприимчивости КТР кристаллам [2], которые однако являются неподходящими при длинах волн короче 350 нм. Одним из важнейших свойств кристаллов SBO является их высокая прозрачность в длинах волны от ИК до УФ области спектра, вплоть до 130 нм. Ранее прозрачность кристалла тетрабората стронция измерена в ИК и УФ спектрах с  $\lambda \sim 120\text{-}4000\text{ нм}$  [1,3]. Однако полученные экспериментально в [1,3] спектры пропускания имеют ряд разногласий.

Получение этого соединения осложняется склонностью расплава к стеклованию и сложным видом фазовой диаграммы, что затрудняет исследование его свойств. Одним из способов исследования и подтверждения свойств тетрабората стронция, как перспективного материала для использования в высокоэнергетических лазерах, являются квантово-химические методы.

Целью данной работы явилось теоретическое исследование структуры и свойств кристалла  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ . Для полной структурной оптимизации и расчета зонных спектров был применен метод псевдопотенциала с использованием пакета программ VASP. Учет обменно-корреляционного взаимодействия проводился с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA). Для более правильного описания электронных свойств расчеты были проведены с использованием гибридного функционала HSE03 [4], который гораздо лучше описывает энергетику периодических тел и молекул, по сравнению с PBE (GGA). Интегрирование по зоне Бриллюэна проводили с помощью метода тетраэдров на сетке точек с набором  $10 \times 10 \times 6$ . Для расчетов с гибридным функционалом ввиду длительности и сложности расчетов использовали уменьшенную сетку  $6 \times 6 \times 2$ .

Оптимизированные параметры элементарной ячейки, а также экспериментальные параметры, определенные авторами работы [3] представлены в таблице 1. На рисунке 1 представлена суперячейка орторомбической фазы  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ .



а – вид в плоскости bc; б – вид в плоскости ab

Рисунок 4– Суперячейка орторомбической фазы SBO (3x3x2)

Полученные параметры решетки (длина векторов трансляции  $l$ , Å)  $a$ ,  $b$  и  $c$  были сопоставлены с экспериментальными данными из работы [1,3], вычислены погрешности  $\epsilon$ , % относительно эксперимента.

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные параметры элементарной ячейки SBO

Параметр решетки	Функционал PBE		Функционал HSE		Экспериментальный
	$l$ , Å	$\epsilon$ , %	$l$ , Å	$\epsilon$ , %	
$a$ , Å	4,234	0,12	4,166	1,02	4,239
$b$ , Å	4,428	0,43	4,388	1,33	4,447
$c$ , Å	10,730	0,06	10,633	0,84	10,724

Относительные погрешности при расчетах оптимальной геометрии PBE функционалом – менее одного процента, функционалом HSE – менее двух процентов. Значения погрешностей приведены выше в таблице 1.

Для выявления особенностей электронного строения проводили расчет зонной структуры и плотностей состояния. В настоящей работе зонная структура SBO рассчитана двумя методами: DFT с потенциалом PBE и с гибридным (HSE03) обменно-корреляционным потенциалом, однако расчеты с гибридным функционалом показывают более точные результаты при определении энергии молекул и в описании ширины запрещенной зоны.

Рассчитанная зонная структура и плотности состояния для SBO функционалом HSE03 представлена на рисунке 2.

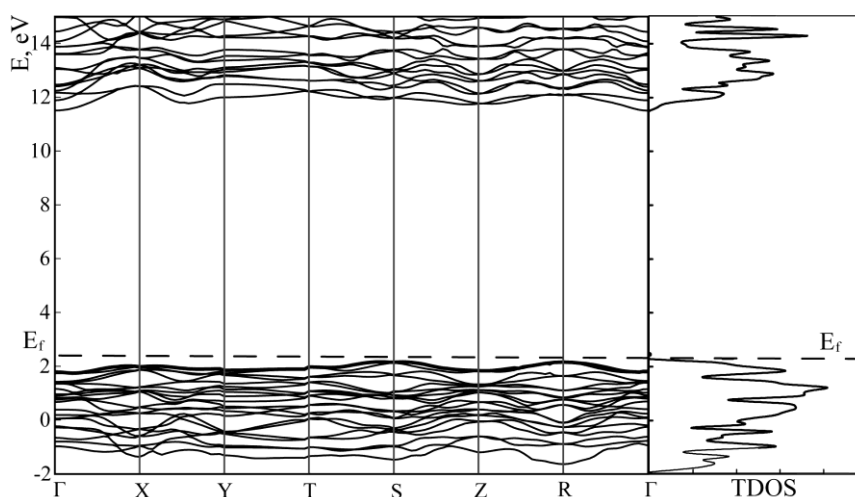


Рисунок 2 – Зонная структура и полные плотности состояний SBO, рассчитанные с использованием функционала HSE03

Согласно проведенным расчетам с функционалом HSE SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – непрямозонный диэлектрик. Щель в области прямого перехода в точке S – 9,833 эВ. Верх валентной зоны находится в точке S, минимум зоны проводимости в  $\Gamma$  с энергией непрямого перехода 9,338 эВ.

Для оценки вкладов отдельных атомов рассчитаны парциальные плотности состояний функционалом HSE. Согласно полученным парциальным плотностям состояний валентная зона представлена вкладами 2p орбиталей кислорода. В вакантные состояния основной вклад имеют 2p орбитали бора и небольшой вклад орбиталей стронция. Эти результаты – прямое следствие структуры SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, которая построена из бор-кислородной сетки, в каналах которой расположен стронций. Проводя анализ парциальных плотностей, можно сделать вывод, что группы BO<sub>4</sub> и связи Sr – O отвечают за переходы, которые способствуют поглощению в видимой и ультрафиолетовой области спектра.

#### Список литературы

1. F. Pan, G. Chen, R.Wang, J. Cryst. Growth. 241, 108 (2002).

2. I. Zaitsev, A. S. Aleksandrovskii, A. V. Zamkov, *Inorganic Materials*, 42, 1360 (2006).
3. Yu. S. Oseledchik, A. L. Prosvirnin, A. I. Pisarevskiy, *Opt. Mater*, 4, 669 (1995).
4. M. Marsam, J. Paier, A. Stroppa, G. Kress, *J. Phys. Condens. Matter*, 20, 064201 (2008).