

©1994

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЧАСТОТ ДЛИННОВОЛНОВЫХ ФОНОНОВ, ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ $B1-B2$ В ГИДРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

В.И.Зиненко, А.С.Федоров

Методом функционала плотности с использованием нелокальных *norm-conserving* псевдопотенциалов рассчитаны зонная структура, равновесный объем, модуль всестороннего сжатия, предельные частоты оптических колебаний, а также эффективные заряды ионов и высокочастотная диэлектрическая проницаемость для семейства гидридов щелочных металлов (LiH, NaH, KH, RbH, CsH). Показано, что стандартные псевдопотенциалы, полученные C.V.Bachelet, D.R.Hamann, M.Schlüter, приводят к плохим результатам и необходимо использовать псевдопотенциалы, рассчитанные для конфигураций атомов щелочных металлов, не содержащих *d*-электронов.

Метод вычислений, основанный на приближении локального функционала плотностей (LDA) с использованием определяемых из первых принципов *norm-conserving* псевдопотенциалов, широко и успешно применялся в микроскопических расчетах статических структурных свойств, динамики кристаллической решетки, высокочастотной диэлектрической проницаемости различных соединений (см., например, [1-6]). В данной работе мы применяем его для описания гидридов щелочных металлов LiH, NaH, KH, RbH, CsH, которые являются кубическими диэлектриками с широкой щелью $E_g \approx 4$ eV.

Экспериментально эти вещества изучены недостаточно полно. Для NaH, KH, RbH, CsH известны величины давлений, при которых происходит фазовый переход из структуры типа NaCl в структуру типа CsCl, а также величины модулей объемного сжатия, однако не известны значения диэлектрической проницаемости и частот колебаний решетки. С другой стороны, последние величины экспериментально изучены в LiH, но сведения о наличии в этом веществе превращения $B1-B2$ противоречивы.

Микроскопические расчеты свойств гидридов щелочных металлов также немногочисленны. Зонная структура при различных объемах, давления и скачки объемов при фазовых переходах в NaH и KH были рассчитаны в [7] модифицированным методом LMTO-ASA в том же приближении (LDA). Зонная структура LiH рассчитывалась методом APW в [8] тоже в приближении LDA. Диэлектрическая проницаемость и частоты оптических колебаний кристаллов LiH, NaH с использованием

как локальных, отъюстированных на чистых металлах псевдопотенциалов, так и нелокальных, определяемых из первых принципов псевдопотенциалов Хаммана-Шлютера-Чинга [9], были рассчитаны в работе [6]. Как было отмечено в этой работе, используемые в расчете нелокальные псевдопотенциалы из [9] приводят к большому расхождению между вычисленным и экспериментальным объемом (для NaH \approx 40%). Следует отметить, что, как показали наши расчеты, такое же расхождение имеет место и для кристаллов RbH, KH, CsH при использовании для металлов псевдопотенциалов из [9]. Рассчитанные в [6] значения ϵ_∞ и частот оптических колебаний для LiH также сильно расходятся с экспериментальными данными.

В настоящей работе проведены вычисления с использованием других, чем в [9], определяемых из первых принципов потенциалов. Метод расчета подробно изложен в работах [5,6] и здесь излагаться не будет.

Процедура конструкции псевдопотенциалов и проводимых вычислений описана в разделе 1. Результаты вычислений для LiH, NaH, KH, RbH, CsH, которые включают в себя зонную структуру, статические структурные свойства, частоты поперечных и продольных оптических колебаний, диэлектрическую проницаемость и эффективные заряды ионов, индуцированные гидростатическим давлением фазовые превращения, представлены и сравниваются с имеющимися экспериментальными данными в разделе 2. Там же представлены структурные свойства чистых щелочных металлов, вычисленные с используемыми псевдопотенциалами. Обсуждение результатов дано в разделе 3.

1. Конструкция псевдопотенциалов

Потенциал водорода есть $-1/R$. Определяемые из первых принципов псевдопотенциалы щелочных металлов были вычислены методом, описанным в работе [10]. Единственное изменение в методике получения нелокального псевдопотенциала по сравнению с [9] касалось разбиения его на локальную и нелокальную части. Локальная часть выбиралась в виде

$$U_{loc}(r) = \frac{-Z}{R} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{r + R_{loc}}{2G_{loc}} \right) + \Theta(r - R_{loc}) \operatorname{erfc} \left(\frac{r - R_{loc}}{2G_{loc}} \right) \right), \quad (1)$$

поскольку такое разбиение позволяет несколько уменьшить размер базиса плоских волн. Начальные конфигурации для получения псевдопотенциалов выбирались как ионные. Учитывались релятивистские эффекты в скалярном приближении. Атомные конфигурации и величины радиусов обрезания, используемые для построения псевдопотенциалов щелочных металлов, приведены в табл. 1. В случае лития рассмотрены два псевдопотенциала, которые будут обсуждаться ниже.

Следует отметить, что включение d -электронов в начальную атомную конфигурацию для всех щелочных металлов приводит, как и для псевдопотенциалов из работы [9], к большому расхождению между вычисленным и экспериментальным равновесным объемами гидридов щелочных металлов.

Атомные конфигурации, параметры обрезания потенциала и максимальная кинетическая энергия

Элемент	Конфигурация	R_s , at.u.	R_p	R_{loc}	E_{max} , Ry
Li (a)	$2s^{0.3}$	1.4247	—	0.1495	26
Li (b)	$2s^{0.9}2p^{0.1}$	2.0896	1.5469	1.4793	26
Na	$3s^{0.6}3p^{0.2}$	2.0896	1.5469	1.4793	18
K	$4s^{0.2}4p^{0.1}$	1.8265	2.6976	2.7465	13
Rb	$5s^{0.4}5p^{0.2}$	2.1210	2.6824	2.7514	12
Cs	$6s^{0.1}6p^{0.1}$	2.3597	2.8482	3.2553	10

a — данный расчет, b — расчет из [11].

2. Вычисление статических и динамических свойств

Формулы, по которым проводились вычисления, приведены в работах [5,6]. Для всех гидридов щелочных металлов зонная структура, полная энергия и давление как функции от объема были вычислены для двух типов структуры: FCC и SC. Одноэлектронные уравнения Кона-Шема (аналог уравнения Шредингера в методе функционала плотности) решались самосогласованно методом итераций. Точность в определении полной энергии составляла 10^{-4} Ry. Для достижения этой точности обычно хватало четырех-пяти итераций. Вычисления выполнялись на базе плоских волн с обрезанием кинетической энергии E_{max} , значения которой для каждого вещества приведены в табл. 1.

Заметим, что E_{max} всегда была постоянной для каждого соединения в структурах FCC и SC. Для гранецентрированной и простой кубических решеток такое значение E_{max} соответствовало базису из 169 и 203 плоских волн соответственно. Рассчитанная зонная структура NaH в FCC фазе при нормальном давлении и в SC фазе при давлении 350 kbar показана на рис. 1, 2.

Интегрирование по k выполнялось методом разбиения на тетраэдры по 102 (для гранецентрированной решетки) и по 165 (для простой решетки) точкам в $1/48$ зоны Бриллюэна с квадратичной интерполяцией между точками. Для обменно-корреляционной энергии была взята аппроксимация из работы [12], полученная на основе расчетов методом Монте-Карло.

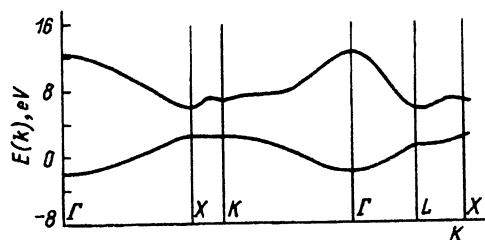


Рис. 1. Зонная структура NaH.

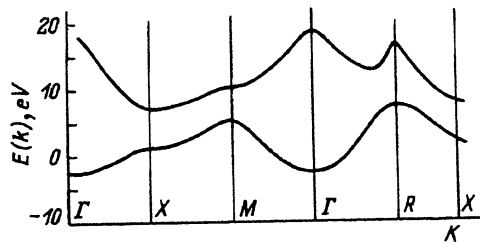


Рис. 2. Зонная структура NaH (SC решетка) при давлении 350 kbar.

Объемные свойства гидридов

	E_{full} , at.u.	P , kbar	B , kbar	Ω_{exper} , (at.u.) ³	B_{exper} ,	E_g , eV
LiH (a)	-0.8357	-8	437	112.99	347	3.31
LiH [6]	-0.8301	17	243			
NaH	-0.7875	0	231	197.22	194	3.46
NaH [6]	-0.7862	44	206			
KH	-0.7382	0.9	180	314.00	156	3.203
RbH	-0.7203	0	145	376.28	100	2.96
CsH	-0.7086	2.7	104	437.74	76	2.80

a — данный расчет.

Фазовый переход под гидростатическим давлением из фазы $B1$ в фазу $B2$ в гидридах щелочных металлов фиксировался по равенству свободных энергий $F = E + PV$ этих фаз. Поскольку в кристалле NaH и предположительно в кристалле LiH этот переход сопровождается металлизацией, то это учитывалось при расчете с помощью изменения чисел заполнения валентной зоны и зоны проводимости, которые пересчитывались после каждой итерации в зависимости от зонной структуры $E(k)$.

В табл. 2 приведены значения полной энергии, давления, модуля сжатия и величины диэлектрической щели для гидридов. В случае LiH и NaH в табл. 2 также приведены результаты расчета [6] с нелокальными потенциалами из работы [9]. Экспериментальные значения равновесных объемов и величины модуля сжатия для гидридов щелочных металлов также приведены в табл. 2. Вычисленные значения предельных поперечных ω_{TO} и продольных ω_{LO} частот оптических мод колебаний решетки, высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} и поперечных эффективных зарядов Z^{eff} приведены в табл. 3.

Таблица 3

Вычисленные предельные частоты, диэлектрическая проницаемость и эффективные заряды

	$\frac{\omega_{TO}}{\omega_{pl}}$	$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{pl}}$	ϵ_{∞}	Z_1^{eff}	Z_2^{eff}	$\omega_{pl}, 10^{13} \text{ s}^{-1}$
LiH (a)	0.383	0.595	4.36	0.96	-0.95	20.0
LiH (b)	0.313	0.544	6.31	1.14	-1.10	
LiH, эксп.[12]	0.384	0.700	3.61	1.11	-1.11	
LiH [6]	0.266	0.509	5.88	1.05	-1.05	
NaH	0.393	0.654	3.94	1.04	-1.02	11.2
NaH [6]	0.389	0.659	3.51	0.99	-0.99	
KH	0.499	0.747	2.98	0.98	-0.95	7.76
RbH	0.526	0.778	2.82	0.97	-0.95	5.84
CsH	0.566	0.814	2.58	0.94	-0.93	4.85

a — данный расчет, b — расчет из [11].

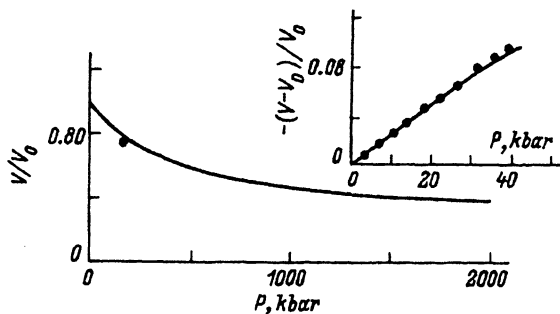


Рис. 3. Уравнение состояния LiH.

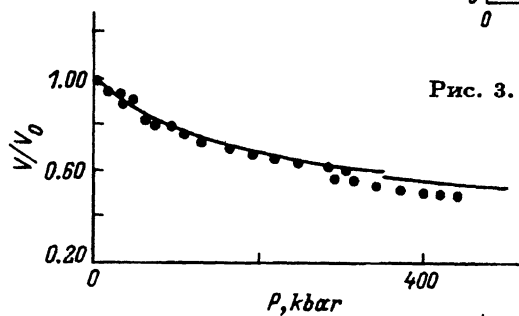


Рис. 4. Уравнение состояния NaH.

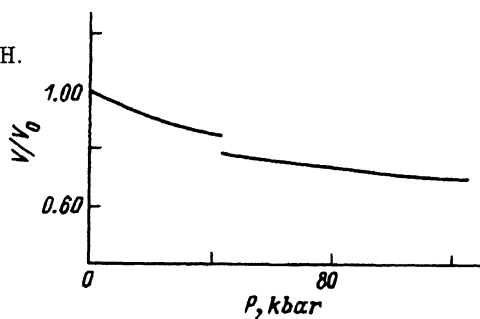


Рис. 5. Уравнение состояния KH.

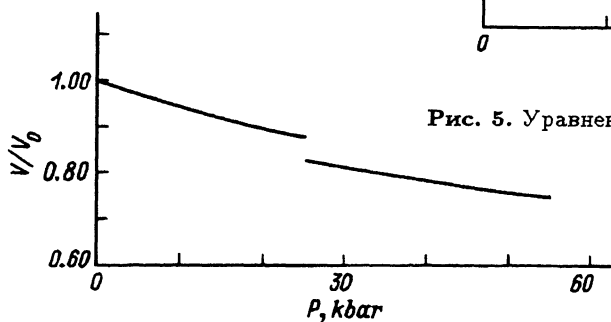


Рис. 6. Уравнение состояния RbH.

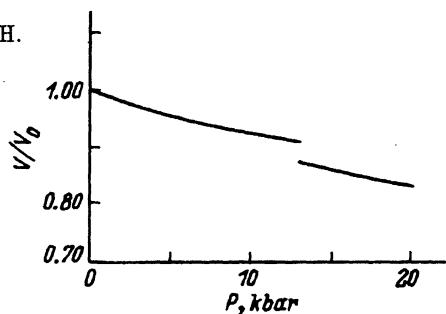


Рис. 7. Уравнение состояния CsH.

Фазовый переход $B1-B2$

	Теория		Эксперимент	
	$P, \text{ kbar}$	$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} \cdot 10^{-2}$	$P, \text{ kbar}$	$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} \cdot 10^{-2}$
NaH	370	-1.96	280-300	-5.0
KH	42	-6.74	40	-13.4
RbH	26	-8.16	30	-
CsH	13	-11.21	13.3	-

Авторам известны экспериментальные значения ω_{TO} , ω_{LO} , ϵ_{∞} только для кристалла LiH [13] и не известны подобные экспериментальные исследования для остальных гидридов щелочных металлов.

На рис. 3-7 показаны данные по уравнению состояний для исследуемых гидридов. Для кристалла NaH на рисунке точками показаны также экспериментальные данные [14]. Для LiH нам известны зависимости только до давлений $\approx 40 \text{ kbar}$ [15]. Эти данные вместе с расчетом показаны на вставке к рис. 3. Точка для LiH на рис. 3 соответствует экспериментальному значению из [16].

Для остальных гидридов зависимость Ω/Ω_0 от давления авторам не известна. Как следует из наших расчетов, кристаллы NaH, KH, RbH, CsH при воздействии гидростатического давления испытывают полиморфный фазовый переход из структуры типа NaCl ($B1$) в структуру типа CsCl ($B2$). Экспериментально этот переход в данных кристаллах также наблюдался. В табл. 4 приведены вычисленные и имеющиеся экспериментальные величины давлений перехода $B1-B2$ и скачков объема $(\Omega(B1) - \Omega(B2))/\Omega(B1)$.

В кристалле LiH, как следует из наших расчетов, вплоть до давлений $\approx 2 \text{ Mbar}$ структура $B1$ оказывается энергетически более выгодной, чем структура $B2$, и, таким образом, в этом случае нет превращения $B1-B2$ вплоть до давлений $\approx 2 \text{ Mbar}$. Переход $B1-B2$ в кристалле NaH сопровождается переходом диэлектрик-металл, и при давлениях $P \geq 280 \text{ kbar}$ при расчете энергии и давления SC структуры мы учитывали металлизацию. Зонная структура в фазе $B2$ при $P = 350 \text{ kbar}$ показана на рис. 2. Переход $B1-B2$ в кристаллах KH, RbH и CsH, как следует из наших расчетов, не сопровождается переходом диэлектрик-металл.

3. Обсуждение результатов

Полученные выше результаты показывают, что метод псевдопотенциала достаточно успешно работает не только для металлов и полупроводников, но и для диэлектриков с большой величиной диэлектрической щели.

Как видно из табл. 1, используемые нами в расчете определяемые из первых принципов псевдопотенциалы щелочных металлов вычислялись из исходных конфигураций псевдоатомов, не имеющих d -электронов в незаполненной оболочке. Подчеркнем еще раз, что включение d -компоненты валентного электрона в исходную конфигурацию

псевдоатома, так же как и использование псевдопотенциалов из работы [9], приводило к большому расхождению (примерно в 2 раза) между вычисленным и экспериментальным значениями равновесного объема гидридов щелочных металлов. Вероятно, это связано с большой разницей s -, p -, d -уровней энергии внешней незаполненной оболочки атома (например, наш расчет атома Na с конфигурацией $3s^{0.6}3p^{0.2}3d^{0.1}$ дал энергии уровней соответственно -0.139 , -0.057 , -0.010 at.u.).

В случае LiH для Li мы приводим в табл. 1 две исходные конфигурации псевдоатома, из которых вычислялся псевдопотенциал. И если в вычислении равновесных свойств ответы, полученные с этими потенциалами, практически не отличаются друг от друга, то результаты вычисления частот фононов и диэлектрической проницаемости для этих двух псевдопотенциалов различаются существенно (табл. 3).

Из сравнения вычисленных и экспериментальных значений ω_{TO} и ϵ_{∞} мы приходим к выводу о том, что, по-видимому, псевдопотенциал Li не содержит ни d -, ни p -компоненту.

Для проверки используемых нами в расчете гидридов щелочных металлов псевдопотенциалов мы с этими же псевдопотенциалами дополнительно рассчитали равновесные свойства чистых металлов (табл. 5). Как видно, наши расчеты достаточно хорошо согласуются с расчетами свойств чистых металлов, проведенных с использованием модельных псевдопотенциалов Хейне-Анималу [11]. Из сравнения рассчитанных в этой работе и экспериментальных структурных свойств (табл. 2) гидридов обращает на себя внимание весьма большое расхождение между вычисленными и экспериментальными модулями вестороннего сжатия ($\approx 30 \div 50\%$). В то же время (рис. 3, 4) рассчитанные и экспериментальные зависимости $(\Delta\Omega/\Omega)(P)$ практически совпадают для кристаллов LiH и NaH. Это противоречие может быть связано с неточностью в экспериментальном определении величин модуля сжатия. Для остальных гидридов такие экспериментальные зависимости авторов не известны.

Рассчитанные величины давлений структурного превращения $B1-B2$ в гидридах щелочных металлов (табл. 4) прекрасно согласуются с экспериментальными данными. Вычисленное значение скачка объема при этом переходе для кристалла NaH несколько меньше экспериментального. Для остальных гидридов экспериментальные значения этой величины авторам не известны. Кристалл LiH, согласно на-

Таблица 5
Рассчитанные энергии и давления в чистых металлах

	E_{at} , at.u.		P , kbar
	(a)	(b)	(a)
Li	-0.265	-0.275	17.4
Na	-0.238	-0.233	8.7
K	-0.200	-0.193	5.1
Rb	-0.191	-0.183	3.8
Cs	-0.180	-0.171	3.5

a — данный расчет, b — расчет из [11].

шим расчетам, не испытывает превращения $B1-B2$ вплоть до давлений ≈ 2 Мбар. Нам не известны экспериментальные данные по обнаружению такого перехода в этом кристалле. Теоретические расчеты [8,17] предсказывают фазовый переход $B1-B2$ в LiH . Величины давлений перехода в этих расчетах сильно отличаются: ≈ 0.5 Мбар [8] и ≈ 2 Мбар [17].

Сравнение вычисленных частот предельных оптических колебаний и высокочастотной диэлектрической проницаемости с экспериментальными данными мы можем провести только для гидрида лития (табл. 3). Сравнение показывает, что эти величины более чувствительны к используемым в расчете псевдопотенциалам. Для псевдопотенциала лития, вычисленного из исходной конфигурации псевдоатома, содержащего только s -электрон, рассчитанное значение поперечной оптической моды хорошо согласуется с экспериментальным. Однако между вычисленным и экспериментальным значением ϵ_{∞} здесь имеется заметное расхождение. Как показали наши расчеты, использование псевдопотенциалов с другими ионными конфигурациями только увеличивает расхождение между расчетом и экспериментом (один из вариантов такого расчета приведен в табл. 3). Это может указывать на неприменимость концепции псевдопотенциала Li и(или) локального приближения для функционала плотности в случае иона Li , очевидно, связанной с «мягкостью» его ионного остова.

Следует отметить, что для остальных гидридов щелочных металлов результаты расчета ω_{TO} , ω_{LO} и ϵ_{∞} значительно менее чувствительны к выбору псевдопотенциала.

Таким образом, в настоящей работе мы привели результаты *ab initio* расчетов статических и динамических свойств гидридов щелочных металлов методом функционала плотности с использованием определяемых из первых принципов *norm-conserving* псевдопотенциалов для щелочных металлов. Сравнение рассчитанных свойств с имеющимися немногочисленными экспериментальными данными для этих веществ показывает удовлетворительное согласие и позволяет сделать вывод, что данный метод расчета может успешно применяться к диэлектрическим кристаллам с большой величиной щели.

К сожалению, практическое отсутствие экспериментальных данных по NaN , KH , RbH , CsH не позволяет делать такой вывод с уверенностью. Вычисленные величины ω_{TO} , ω_{LO} , ϵ_{∞} , Z^{eff} для этих кристаллов, уравнение состояния для RbH , KH , CsH , отсутствие превращения $B1-B2$ в LiH являются здесь предсказанием теории, и соответствующие экспериментальные исследования этих веществ были бы весьма желательны.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.Е.Зейну, с которым и обсуждалась эта работа на всем ее протяжении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 93-02-24-25.

Список литературы

- [1] Pic R.M., Cohen M.T. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 910.
- [2] Ihm J., Zunger A., Cohen M.E. // J. Phys. C. 1979. V. 12. P. 4409-4422.
- [3] Martin R.M., Kunc K. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 2681-2688.
- [4] Hybersten M.S., Louie S.G. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 5585-5601.

- [5] Зейн Н.Е. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 3028–3033.
- [6] Blat D.Kh., Zein N.E., Zinenko V.I. // J. Phys. Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 5515–5524.
- [7] Rodrigues C.O., Methfessel M. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 90–96.
- [8] Куликов Н.Н. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 9. С. 2027–2035.
- [9] Bachelet G.V., Hamann D.R., Shluter M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 4129–4228.
- [10] Зейн Н.Е., Камышенко В.В., Самолюк Г.Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1846–1853.
- [11] Вакс В.Г., Трефилов А.В. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 1. С. 244.
- [12] Perdew J.F., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 5048–5079.
- [13] Verble J.L., Warren J.L., Yarmmell Y.L. // Phys. Rev. 1968. V. 168. P. 980–989.
- [14] Duclos S.J., Yogesh K., Ruoff A.L. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 7664–7667.
- [15] Stephens D.R., Lilley E.M. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 177.
- [16] Olinger B., Halleck P.M. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. P. 536.
- [17] Hammerberg J. // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. N 6. P. 617–624.

Институт физики
им. Л.В.Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
22 ноября 1993 г.