
МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ
(MST, LIGA-ТЕХНОЛОГІЯ, АКТЮАТОРИ ТА ІН.)

MICROSYSTEMS TECHNOLOGIES
(MST, LIGA-TECHNOLOGIES, ACTUATORS)

PACS 71.15-m, 71.15. Mb
УДК 544.225

**МЕТАЛІЗАЦІЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНИХ
МЕТАЛІВ ПІД ДАВЛЕННЯМ**

В. В. Поживатенко

Европейський університет, Николаевський філіал
54021, г. Николаев, ул. Мореходная 2-а, тел. (8-0512)39-86-01,
e-mail: pozhivatenko@mail.ru

Аннотація

**МЕТАЛІЗАЦІЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ
ПІД ДАВЛЕННЯМ**

В. В. Поживатенко

Проведены оценочные расчеты давлений металлизации в халькогенидах щелочноземельных металлов, базирующиеся на приближении локальной плотности и использующие в качестве подгонки конструирование поправок в потенциал посредством электронной плотности, полученной в самосогласованном расчете в рамках приближения локальной плотности.

Ключевые слова: халькогениды щелочноземельных металлов, приближение локальной плотности, сохраняющий норму псевдопотенциал, поправки самодействия.

Анотація

МЕТАЛІЗАЦІЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ПІД ТИСКОМ

В. В. Поживатенко

Проведено оціночні розрахунки тисків металізації у халькогенідах лужноземельних металів, які базуються на наближенні локальної густини і використовують у якості підгонки конструювання поправок в потенціал через електронну густину, яка одержана у самоузгодженому розрахунку в рамках наближення локальної густини

Ключові слова: халькогеніди лужноземельних металів, наближення локальної густини, зберігаючий норму псевдопотенціал, поправки самодії.

Abstract**THE METALLIZATION OF ALKALINE-EARTH CHALCOGENIDES UNDER PRESSURE***V. V. Pozhivatenko*

Estimated calculation of pressure of metallization in alkaline-earth chalcogenides, based on local-density approximation and using as fit the construction of corrections in potential by means of the electronic density obtained in self-consistent calculation within the framework of local-density approximation are performed.

Key words: alkaline earth chalcogenides, local-density approximation, norm-conserving pseudopotential, self-interaction corrections.

Введение

Халькогениды щелочноземельных металлов находят разнообразное применение в технических устройствах. Они широко используются в промышленности, микроэлектронике, каталитических и адсорбционных процессах. Их применение в оптических устройствах обусловлено высокой радиационной стойкостью, прозрачностью в оптической и ультрафиолетовой областях спектра. Особенно выделяются сульфиды щелочноземельных металлов. В оптике, оптоэлектронике, телевизионной технике, регистрирующей аппаратуре они известны как эффективные катодо-, рентгено- и радиолюминофоры. Среди многих их применений — дозиметры, сигнальные устройства и преобразователи излучения.

С другой стороны, халькогениды щелочноземельных металлов кристаллизуются в достаточно простых кубических структурах, что позволяет тестировать на них громоздкие вычислительные схемы. Физически они близки по своим свойствам к высокоионным щелочным галогенидам. Вызывает интерес изучение электронной структуры этих соединений.

Модификация стандартной расчётной схемы

В рамках стандартной процедуры нахождения энергии зонной структуры $E_{\mathbf{k}}$ (например, [1]) в специальных точках зоны Бриллюэна решается секулярное уравнение

$$\left[\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{g})^2 - E_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{k}}(\vec{g}) + \sum_{\vec{g}'} W(\vec{k} + \vec{g}, \vec{k} + \vec{g}') C_{n,\vec{k}}(\vec{g}') = 0, \quad (1)$$

где $C_{n,\vec{k}}(\vec{g})$ — коэффициенты разложения псевдоволновой функции по плоским волнам

$$\varphi_{n,\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} C_{n,\vec{k}}(\vec{g}) |\vec{k} + \vec{g}\rangle, \quad (2)$$

n — номер зоны, \mathbf{k} — волновой вектор в первой зоне Бриллюэна, \mathbf{g}, \mathbf{g}' — вектора обратной решетки. Фурье-образ потенциала $W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ включает фурье-образы хартриевского W_H , обменно-корреляционного W_{xc} потенциалов и псевдопотенциала Бачелета-Хаманна-Шлютера W_{BHS} [2].

Полная энергия, используя теорию функционала плотности (ТФП), представляется в виде

$$E = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} - E_H + E_{xc} + E_{es} + \alpha_1 z, \quad (3)$$

где N — число атомов различных сортов в элементарной ячейке, энергия Хартри

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_{\vec{g}} \frac{4\pi}{g^2} |\rho(\vec{g})|^2, \quad (4)$$

обменно-корреляционный вклад

$$E_{xc} = \Omega \sum_{\vec{g}} [\epsilon_{xc}(\vec{g}) - W_{xc}(\vec{g})] \rho(\vec{g}), \quad (5)$$

где Ω — объём элементарной ячейки, $\epsilon_{xc}(\mathbf{g})$ — плотность обменно-корреляционной энергии, $\rho(\mathbf{g})$ — фурье-образ электронной плотности, z — среднее число валентных электронов на атом, E_{es} — электростатическая энергия. Некулоновская часть электрон-ионного взаимодействия

$$\alpha_1 = \lim_{\vec{g} \rightarrow 0} \left\{ W_{BHS}^{loc}(\vec{g}) + \frac{8\pi z}{\Omega g^2} \right\}. \quad (6)$$

Одним из стандартных методов расчета обменно-корреляционной энергии (5) является

приближение локальной плотности (ПЛП). Недостатки этого приближения [3 — 6]: недооценка запрещенной зоны; занижение параметров решетки; разное влияние ПЛП на расчет разных состояний, что особенно сильно сказывается на величине запрещенной зоны и деталях строения электронной зонной структуры [4]. Некоторые недостатки свойственны непосредственно ПЛП, другие проистекают из ТФП [5].

В последнее время предложен ряд методов как избегающих применения ПЛП, так и пытающихся устранить существующие недостатки в рамках ПЛП. Среди последних отметим самодействием поправленные (СДП) псевдопотенциалы [7 — 10]. СДП устраняет нефизическое самодействие каждого электрона и уменьшает энергии заполненных орбиталей. Полученный в этом приближении энергетический функционал не инвариантен при унитарном преобразовании заполненных орбиталей и можно сконструировать множество решений. При этом р-орбитали аниона практически не изменяются, однако d-орбитали катиона могут сильно измениться [9]. Следует отметить, что искажение зонной структуры связано как с р-d-гибридизацией, которая переоценена в ПЛП, так и с неправильным расчетом s-состояний, которые образуют дно зоны проводимости [6]. Таким образом, итерационное решение уравнения (1) недостаточно точно описывает локализованные состояния из-за нефизических самодействий. Вводя СДП псевдопотенциалы [10]:

$$V_{ps}^{SIC} = V_{BHS} - V_H[\rho^{at}] - V_{xc}[\rho^{at}] \quad (7)$$

однократно повторяют расчет для электронных плотностей отдельных атомов ρ^{at} . Такие псевдопотенциалы не могут быть использованы в твердотельных расчетах из-за дальнедействующих кулоновских хвостов, которые должны быть скомпенсированы введением дополнительного слагаемого $1/r_{loc}$, которое сдвигает энергетическую шкалу и учитывается только в области $r < r_{loc}$.

Добавление дополнительных вкладов в псевдопотенциал, действие которых можно считать было “уничтожено” частично или полностью применением ПЛП далее моделируется подгоночной процедурой. Эти вклады конструируются из электронной плотности, полу-

ченной в ПЛП-расчете, таким образом учитывается р-d-гибридизация. На каждом шаге итерационной процедуры плотность изменяется с учетом поправочного коэффициента, который зависит от объема элементарной ячейки. Моделируется та часть, которая в [10] получена из атомных расчетов и сохраняется r_{loc} в качестве второго подгоночного параметра.

Проведены самосогласованные расчеты в 80 точках для каждого соединения в интервале $0,4 \Omega_0 — 1,2 \Omega_0$ с шагом $0,01 \Omega_0$, где Ω_0 — экспериментальный объем элементарной ячейки в структуре В1. Результаты расчета подгонялись под уравнение состояния Берча

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{7/3} - \left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{5/3} \right], \quad (8)$$

где P — давление, B_0 — объемный модуль сжатия при $P=0$, Ω — объем элементарной ячейки, Ω_0 — объем элементарной ячейки при $P=0$.

В структуре В1 расчет Ω_0 и B_0 подогнан под соответствующую экспериментальную информацию, в структуре В2 параметры определяли полную энергию E_{tot} и B_0 . Результаты расчета полиморфизма, полученные с помощью такой расчётной схемы приведены в [11].

Зонные структуры халькогенидов щёлочноземельных металлов

Зонные структуры различных халькогенидов щёлочноземельных металлов исследовались как экспериментально, так и теоретически. Однако большая часть таких работ посвящена оксидам [12-16] и сульфидам [17-20]. Халькогениды бария изучались в [21]. Результаты вычислений чувствительны к методу расчёта и детального согласия упомянутых выше работ нет. Одна из главных проблем стандартного ПЛП-подхода — искажение зонных структур рассматриваемых соединений. В отличие от ПЛП-расчёта, СДП-схема лучше представляют энергетические уровни халькогенидов щёлочноземельных металлов. Однако сравнение с малочисленными экспериментальными данными показывает существенное различие в деталях строения зонной структуры. Данные по минимальным прямым E_{dir} и непрямым E_{ind} переходам в структурах В1 и В2 при объёмах: экспериментальном, фазового перехода и металлизации собраны в Табл. 1 и 2.

Таблица 1

Значения минимальных прямого E_{dir} и непрямого E_{ind} переходов в оксидах и сульфидах щёлочноземельных металлов (в Ry)

| Соединение | Структура | Ω/Ω_0 | dir | E_{dir} | ind | E_{ind} |
|------------|-----------|-------------------|-------|-----------|-------|-----------|
| CaO | B1 | 1 | X – X | 0,515 | X – Г | 0,49 |
| | | 0,77 | X – X | 0,329 | X – Г | 0,3 |
| | B2 | 0,69 | Г – Г | 0,239 | Г – М | 0,209 |
| | | 0,48 | Г – Г | 0,013 | Г – М | 0 |
| SrO | B1 | 1 | X – X | 0,444 | X – Г | 0,44 |
| | | 0,78 | X – X | 0,293 | X – Г | 0,301 |
| | B2 | 0,71 | Г – Г | 0,276 | Г – М | 0,285 |
| | | 0,49 | Г – Г | 0 | Г – М | 0,053 |
| CaS | B1 | 1 | X – X | 0,405 | X – Г | 0,33 |
| | | 0,78 | X – X | 0,321 | X – Г | 0,221 |
| | B2 | 0,64 | М – М | 0,005 | М – Г | 0,050 |
| | | 0,43 | Г – Г | 0 | Г – М | 0,001 |
| SrS | B1 | 1 | X – X | 0,362 | X – Г | 0,31 |
| | | 0,72 | X – X | 0,26 | X – Г | 0,201 |
| | B2 | 0,71 | М – М | 0,046 | М – Г | 0,023 |
| | | 0,6 | Г – Г | 0 | М – Г | 0,033 |
| BaS | B1 | 1 | X – X | 0,318 | X – Г | 0,29 |
| | | 0,9 | X – X | 0,288 | X – Г | 0,262 |
| | B2 | 0,79 | Г – Г | 0,125 | Г – М | 0,109 |
| | | 0,54 | Г – Г | 0 | Г – М | 0,069 |

Таблица 2

Значения минимальных прямого E_{dir} и непрямого E_{ind} переходов в селенидах и теллуридах щёлочноземельных металлов (в Ry)

| Соединение | Структура | Ω/Ω_0 | dir | E_{dir} | ind | E_{ind} |
|------------|-----------|-------------------|-------|-----------|-------|-----------|
| CaSe | B1 | 1 | X – X | 0,359 | X – Г | 0,279 |
| | | 0,77 | X – X | 0,332 | X – Г | 0,245 |
| | B2 | 0,69 | М – М | <0,001 | М – X | 0,076 |
| | | 0,48 | М – М | 0 | М – X | 0,076 |
| SrSe | B1 | 1 | Г – Г | 0,261 | Г – X | 0,267 |
| | | 0,82 | Г – Г | 0,271 | Г – X | 0,274 |
| | B2 | 0,78 | М – М | 0,016 | М – Г | 0,029 |
| | | 0,59 | М – М | 0,019 | М – Г | 0 |
| BaSe | B1 | 1 | Г – Г | 0,212 | Г – К | 0,179 |
| | | 0,89 | Г – Г | 0,216 | Г – К | 0,164 |
| | B2 | 0,80 | Г – Г | 0,086 | М – Г | 0,082 |
| | | 0,62 | Г – Г | 0 | М – Г | 0,081 |
| CaTe | B1 | 1 | X – X | 0,312 | X – Г | 0,238 |
| | | 0,74 | К – К | 0,379 | X – L | 0,225 |
| | B2 | 0,73 | М – М | 0,083 | М – X | 0,155 |
| | | 0,7 | М – М | 0 | Г – М | 0,056 |
| SrTe | B1 | 1 | X – X | 0,282 | К – Г | 0,185 |
| | | 0,83 | X – X | 0,228 | X – Г | 0,172 |
| | B2 | 0,8 | М – М | <0,001 | М – X | 0,030 |
| | | 0,7 | М – М | 0 | М – X | 0,033 |
| BaTe | B1 | 1 | Г – Г | 0,200 | Г – К | 0,084 |
| | | 0,91 | Г – Г | 0,205 | Г – К | 0,097 |
| | B2 | 0,84 | М – М | 0,045 | М – Г | 0,037 |
| | | 0,7 | Г – Г | 0,033 | М – Г | 0 |

При экспериментальном атомном объёме все (кроме SrSe) минимальные зонные переходы не прямые. Почти все они, исключая BaSe и

BaTe (Г – К) и SrTe (К – Г), соответствуют переходу X — Г. До давления фазового перехода в структуре B1 соединения с не прямозонными

переходами X – Г, кроме SrO (становится прямозонным X – X) и CaTe (X – L), не меняют их. Не меняют свои минимальные переходы также и, упомянутые выше, SrSe (Г – Г), BaSe и BaTe (Г – К). SrTe меняет не прямые переходы (К – Г на X – Г). Минимальные переходы в В2-структуре более равномерно распределены между соединениями. Встречаются среди них только Г – Г, М – М, Г – М, М – Г. Интересно, что при сжатии от давления фазового перехода до давления металлизации CaO и BaTe остаются при расчётах непрямоzonными, BaS и SrSe — ста-

новятся непрямоzonными, SrS и BaSe — становятся прямоzonными, остальные — остаются прямоzonными. Расчёт здесь тоже приводит к равномерному распределению возможных вариантов между соединениями.

В Табл. 3 указаны изменения происходящие в межзонных переходах при структурных фазовых переходах. Экспериментальных данных для этих величин практически нет. С расчётами других авторов (тоже малочисленными) заметны существенные различия (до 100 %).

Таблица 3

Изменения основных межзонных переходов при фазовом переходе В1 – В2 в халькогенидах щёлочноземельных металлов (в Ry)

| Соединение | ΔE_{dir}^0 | ind | ΔE_{ind} | min dir | ΔE_{dir}^{min} |
|------------|--------------------|-----------|------------------|---------|------------------------|
| CaO | 0,361 | X–Г → Г–М | 0,091 | X → Г | 0,090 |
| SrO | 0,270 | X–Г → Г–М | 0,016 | X → Г | 0,017 |
| CaS | 0,262 | X–Г → М–Г | 0,171 | X → М | 0,316 |
| SrS | 0,312 | X–Г → М–Г | 0,178 | X → М | 0,214 |
| BaS | 0,232 | X–Г → Г–М | 0,153 | X → Г | 0,163 |
| CaSe | 0,207 | X–Г → М–X | 0,169 | X → М | 0,332 |
| SrSe | 0,152 | Г–X → М–Г | 0,245 | Г → М | 0,255 |
| BaSe | 0,130 | Г–К → М–Г | 0,082 | Г → Г | 0,130 |
| CaTe | 0,436 | X–L → М–X | 0,070 | К → М | 0,296 |
| SrTe | 0,217 | X–Г → М–X | 0,142 | X → М | 0,228 |
| BaTe | 0,133 | Г–К → М–Г | 0,060 | Г → М | 0,133 |

Давления металлизации

В СДП-расчётах зонных структур в модификации В2 найдены предположительные давления (и атомные объёмы), при которых исчезает запрещённая зона. Из Табл. 1 и 2 видно, о каких переходах конкретно идёт речь в данных соединениях. Окончательные результаты даны в Табл. 4. Сравнение с другими расчётами [15, 21] показывает, что в данном подходе запрещённые зоны изменяются сильнее. Результаты расчётов давлений металлизации, видимо, завышены [20, 22], хотя обычно результаты теоретических оценок их занижают [22].

Таблица 4

Давления металлизации p_{met} (ГПа) и соответствующие им атомные объёмы

| Соединение | p_{met} | Ω/Ω_0 |
|------------|-----------|-------------------|
| CaO | 446 | 0,48 |
| SrO | 361 | 0,49 |
| CaS | 276 | 0,43 |
| SrS | 94 | 0,6 |
| BaS | 95 | 0,54 |
| CaSe | 55 | 0,63 |
| SrSe | 91 | 0,59 |
| BaSe | 47 | 0,62 |
| CaTe | 65 | 0,7 |
| SrTe | 36 | 0,7 |
| BaTe | 34 | 0,7 |

Литература

1. Denteneer P.J.H., van Haeringen W. The pseudopotential density-functional method in momentum space: details and test case // *J. Phys. C.* — 1985. — V.18, N21. P. 4127 — 4142.
2. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: from H to Pu // *Phys. Rev. B.* — 1982. — V.26, N8. — P. 4199 — 4228.
3. Johnson K.A., Ashcroft N.W. Corrections to density-functional theory band gaps // *Phys. Rev. B.* — 1998. — V. 58, N 23. — P. 15548 — 15556.
4. Zhang S.B., Wei S. — H., Zunger A. d-band excitations in II-VI semiconductors: A broken-symmetry approach to the core hole // *Phys. Rev. B.* — 1995. — V. 52, N 19. — P.13975 — 13982.
5. Singh D.J. Weighted-density approximation ground-state studies of solids // *Phys. Rev. B.* — 1993. — V. 48, N 19. — P. 14099 — 14103.
6. Zakharov O., Rubio A., Blase X. et al. Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe // *Phys. Rev. B.* — 1994. — V. 50, N 15. — P. 10780 — 10787.
7. Rieger M.M., Vogl P. Self-interaction corrections in semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 1995. — V. 52, N 23. — P. 16566 — 16574.
8. Xie Y., Han R., Zhang X. Obtaining localized orbitals and band structure in self-interaction-corrected density-functional theory // *Phys. Rev. B.* — 1999. — V. 60, N 12. — P.8543 — 8549.
9. Arai M., Fujiwara T. Electronic structures of transition-metal mono-oxides in the self-interaction-corrected local-spin-density approximation // *Phys. Rev. B.* — 1995. — V.51, N 3. — P. 1477 — 1489.
10. Vogel D., Krüger P., Pollman J. Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 1996. — V. 54, N 8. — P. 5495 — 5511.
11. Drozdov V.A., Pozhivatenko V.V., Drozdov M.A. et al. Polymorphism in chalcogenides of alkaline-earth metals // *Semiconductors physics, quantum electronics and optoelectronics.* — 2005. — V.8, N 2.
12. Seth U., Chaney R. Energy-band structure of calcium-oxide crystals by the method of tight binding // *Phys. Rev. B.* — 1975. — V.12, N 12. — P. 5923 — 5930.
13. Daude N., Jouanin C., Gout C. Electronic band structure of magnesium and calcium oxides // *Phys. Rev. B.* — 1977. — V.15, N 4. — P. 2399 — 2405.
14. Степанова Е.В., Степанюк В.С., Рогалева М.Н. и др. Электронная структура и оптические свойства соединения CaO // *ФТТ.* — 1988. — Т.30, вып. 8. — С. 2303 — 2306.
15. Kalpana G., Palanivel B., Rajagopalan M. Electronic and structural properties of alkaline-earth oxides under high pressure // *Phys. Rev. B.* — 1995. — V. 52, N 1. — P. 4 — 7.
16. Taurian O.E., Springborg M., Christensen N.E. Self-consistent electronic structures of MgO and SrO // *Solid State Comm.* — 1985. — V.55, N 4. — P. 351 — 355.
17. Stepanyuk V.S., Szósz A., Farberovich O.V. et al. An electronic band structure calculation and the optical properties of alkaline-earth sulphides // *Phys. Stat. Sol. (b).* — 1989. — V. 155, N 1. — P. 215 — 217.
18. Степанюк В.С., Григоренко А.А., Козлов А.В. и др. Теоретические исследования оптических свойств сульфида кальция // *ФТТ.* — 1989. — Т.31, вып.2. — С. 58 — 62.
19. Григоренко А.А., Степанова Е.В., Степанюк В.С. и др. Самосогласованная электронная зонная структура SrS // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия.* — 1989. — Т.30, №1. — С. 61 — 63.
20. Cervantes Ph., Williams Q., Ciftci M. et al. Band structures of CsCl-structured BaS and CaSe at high pressure: Implications for metallization pressures of the alkaline earth chalcogenides // *Phys. Rev. B.* — 1998. — V. 58, N 15. — P. 9793 — 9800.
21. Kalpana G., Palanivel B., Rajagopalan M. Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe // *Phys. Rev. B.* — 1994. — V. 50, N 17. — P. 12318 — 12325.
22. Grzybowski T.A., Ruoff A.L. Band-overlap metallization of BaTe // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — V.53. — P. 489 — 492.