文章编号:1000-5773(2010)03-0225-06

高压下 CaF_2 结构相变和光学性质的第一性原理计算*

杨晓翠[1],赵玉伟[2],高忠明[2],刘 鑫[2],
张立新[2],王晓明[2],郝爱民[2,3]

(1.白城师范学院物理系,吉林白城 137000;
2.河北科技师范学院理化学院,河北秦皇岛 066004;
3.燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,河北秦皇岛 066004)

摘要:利用基于密度泛函理论的第一性原理方法,计算了在压力作用下 CaF_2 的结构相变和光学性质。结果证实了 CaF_2 的压致结构转变的顺序是从氟石结构(空间群 $Fm3m$)转变到 $PbCl_2$ 型结构(空间群 $Pnma$),然后继续转变为 Ni_2In 型结构(空间群 $P6_3/mmc$)。在 $Fm3m$ 和 $Pnma$ 两种结构中,电子带隙随着压力的增加而增加,而在 $P6_3/mmc$ 结构中,带隙随着压力的增加开始下降。实验结果显示,直到 210 GPa,CaF_2 没有发生由绝缘体到金属的转变。据此推测,CaF_2 的金属化压力高于 300 GPa。还讨论了压力对 CaF_2 光学性质的影响。

关键词:第一性原理计算;相变;高压;光学性质
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

在常温常压环境条件下,二价金属氟化物 XF_2(X=Pb,Ca,Sr,Ba)结晶成氟石结构。由于它们在发光材料和超离子导体方面的应用而被广泛研究[1-4]。

人们通过不同的手段研究了压力对这些化合物性质的影响。弹性系数、介电常数和晶格常数的压力效应的研究结果显示,这种结构的化合物在压力作用下会发生从氟石结构到 $PbCl_2$ 型结构的相变。这种压致结构相变在 BaF_2、CaF_2、PbF_2 和 SrF_2 等晶体中得到了证实[5-8]。

Kanchana 等人利用紧束缚线性糕模轨道方法计算了 CaF_2 和 SrF_2 的电子结构[9]。其结果显示 CaF_2 是一种宽带隙的绝缘体,压力对带隙的作用是带隙先随压力的增加而增加,然后再随压力的增加而减小,在 210 GPa 压力下价带与导带发生重叠,从绝缘体转变为金属。

Wu 等利用基于密度泛函的第一性原理方法,研究了高压下 CaF_2 的结构相变和光学性质[10]。他们的结果显示:CaF_2 的压致结构转变顺序是从氟石结构到 $PbCl_2$ 型结构,随着压力的增加,转变成 Ni_2In 型结构。同时他们还发现:在 $Fm3m$ 和 $Pnma$ 两种结构中电子带隙随着压力的增加而增加,在 $P6_3/mmc$ 结构中带隙随着压力的增加而减小。但是即使压力增加到 218 GPa,CaF_2 仍没有从绝缘体向金属转变的迹象。

* **收稿日期**:2009-05-07;**修回日期**:2009-09-28
基金项目:白城师范学院重点科研项目(200803);河北科技师范学院博士基金(2008YB001);中国博士后科学基金(20090450924)
作者简介:杨晓翠(1965—),女,硕士,教授,主要从事高压物性研究. E-mail:yxc0622@163.com
通讯作者:郝爱民(1964—),男,博士,教授,主要从事高压物性研究和第一性原理计算. E-mail:aiminhao1991@yahoo.com.cn

显然，CaF_2 在 210 GPa 从绝缘体到金属的转变存在争议。因此，在 210 GPa 压力下，CaF_2 是否发生金属化相变，是本研究的目的之一。

在本文中，我们报道了 CaF_2 的压致结构相变、带隙的压力效应和压力对光学性质的影响。

2 计算方法

第一性原理计算是利用 MS 程序中 CASTEP 模块进行的，采用平面波基矢[11]展开单电子波函数，电子和离子实的相互作用采用超软赝势(Ultrasoft Pseudopotential)，电子之间的相互作用采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew 交换关联势[12]。Ca 和 F 的价电子结构分别采用 $3s^2 3p^6 4s^2$ 和 $2s^2 2p^5$。对于 $Fm3m$、$Pnma$ 和 $P6_3/mmc$ 3 种结构，布里渊区积分采用 7×7×7、4×7×4 和 7×7×4 网格特殊 k 点。对于 3 种结构，单电子价态展开平面波截断能分别为 500、370 和 370 eV。

3 结果与讨论

3.1 结构相变

在计算过程中，首先进行了 3 种晶胞的结构几何优化，在限制对称性的条件下，通过改变晶格常数和胞内原子的坐标使晶胞的总能量达到最低。对于 $Fm3m$ 结构，结构优化的结果显示：Ca 和 F 原子的位置分别为(0，0，0)和(0.25，0.25，0.25)，晶格常数 $a=b=c=0.5463$ nm，与实验值[13]($a=b=c=0.5466$ nm)十分接近。对于 $Pnma$ 结构，优化的结果显示：原子的位置分别为 Ca(0.254，0.250，0.109)，F_1(0.860，0.250，0.073)，F_2(0.478，0.250，0.834)，晶格常数为 $a=0.5717$ nm，$b=0.3515$ nm，$c=0.7074$ nm，与实验值($a=0.563$ nm，$b=0.349$ nm，$c=0.715$ nm)吻合得较好。对于 $P6_3/mmc$ 结构，原子的位置分别为 Ca(0.333，0.667，0.250)，F_1(0，0，0)，和 F_2(0.333，0.667，0.750)，晶格常数 $a=b=0.3774$ nm和 $c=0.5863$ nm，与文献[10]中的理论结果比较接近。

为了研究 CaF_2 的压致结构相变，首先计算了 3 种结构的晶胞总能与体积的关系曲线，体积变化从 $1.1V_0$ 到 $0.7V_0$，其中 V_0 是常压下的晶胞体积，结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出，在常压下，$Fm3m$ 结构是最稳定的，在压力的作用下，结构转变顺序为 $Fm3m \rightarrow Pnma \rightarrow P6_3/mmc$。

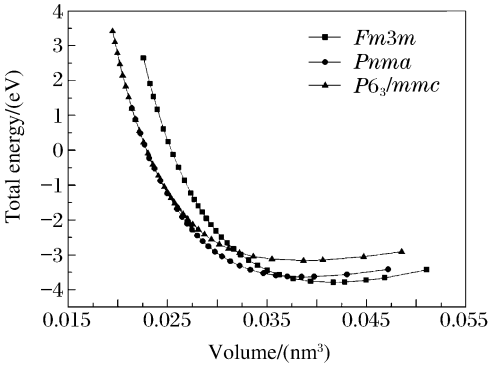


图 1 3 种结构的 CaF_2 晶胞总能与体积的关系

Fig. 1 The total energy as a function of volume for the $Fm3m$, $Pnma$ and $P6_3/mmc$ phases of CaF_2

结构相变压力是通过计算 Gibbs 自由能(G)来确定的

$$G = E_{tot} + pV + TS \quad (1)$$

在计算中，考虑温度等于零的基态情况，因此 Gibbs 自由能与焓(H)相等，即

$$H = E_{tot} + pV \quad (2)$$

在给定的压力下，总焓最低的结构是最稳定的。在发生结构转变时，两个相的焓相等[14]。计算结果显示：CaF_2 的第一个压致结构转变压力为 8.77 GPa，第二个压致结构转变压力为 71.88 GPa。两次结构转变均伴随晶胞体积的突变性减小。为了便于比较，表 1 中列出了计算结果，同时也给出了他人的实验和理论结果。

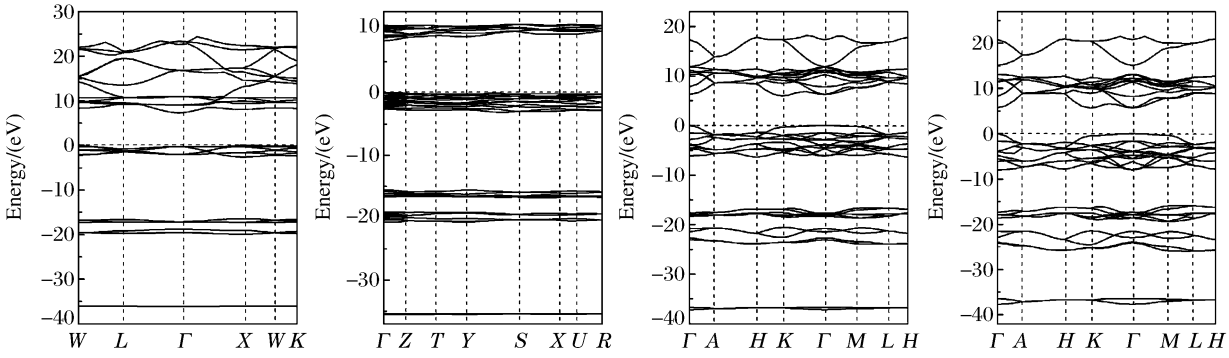
表 1　CaF_2 参数的计算结果

Table 1　The calculated parameters of CaF_2

Parameters	*Fm*3*m*		*Pnma*		*P*6$_3$/*mmc*	
	Theor.	Exp.	Theor.	Exp.	Theor.	Exp.
P_T/(GPa)			8[10], 8.77	7.75～9.5[13]	71.88	
Volume collapse/(%)			8		2	
Bulk modulus/(GPa)	79.6 82[8]	82.0[16]	77 75[10]		97 62[10]	
Band gap/(eV)	7.32 7.24[15]	10.0	8.16		6.06	
V/V_0/(%)			84		61	

3.2　能带结构

计算得到了 3 种结构 CaF_2 的能带结构,如图 2 所示。对于 *Fm*3*m* 结构,导带底是由金属原子的 *s* 和 *d* 态电子构成的,价带顶由阴离子的 *p* 态电子构成,导带底在 *X* 点,价带顶在 *Γ* 点,间接带隙,带隙为 7.32 eV。我们的计算结果与文献[8]的结果是一致的。对于 *Pnma* 结构,导带底与价带顶均在 *Γ* 点,为直接带隙。对于 *P*6$_3$/*mmc* 结构,导带底在 *K* 点,价带顶在 *Γ* 点,间接带隙。



(a) *Fm3m* phase at 0 GPa;　(b) *Pnma* phase at 10 GPa;　(c) *P*6$_3$/*mmc* phase at 80 GPa;(d) *P*6$_3$/*mmc* phase at 210 GPa

图 2　CaF_2 的能带结构

Fig. 2　The energy band structures of CaF_2

还计算了 3 种结构的带隙与压力的关系,如图 3所示。对于 *Fm*3*m* 和 *Pnma* 两种结构,带隙随着压力的增加而增加;对于 *P*6$_3$/*mmc* 结构,带隙随着压力的增加而减小。但是计算结果显示,即使压力达到 210 GPa,也没有发生能带交叠的金属化现象。计算结果与文献[10]报道的结果一致,但是与文献[9]存在很大差异。没有发生明显的带隙闭合迹象,因此 CaF_2 的金属化压力很可能高于 300 GPa。

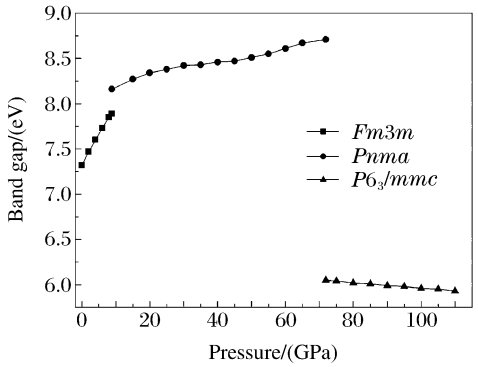


图 3　CaF_2 的带隙与压力的关系

Fig. 3　The band gap of CaF_2 as a function of pressure

3.3　光学性质

计算了 3 种结构 CaF_2 的光学性质。为了提高计算的精确度,选用较为稠密的 *k* 点。对于 *Fm*3*m* 结构,在布里渊区内 *k* 点取样采用 14×14×14 网格;对于 *Pnma* 结构,在布里渊区内 *k* 点取样采用 8×14×6网格;对于 *P*6$_3$/*mmc* 结构,在布里渊区内 *k* 点取样采用 14×14×8 网格。电子和离子的相互

作用采用保模赝势(Norm-Conserving Pseudopotential)[17]。单电子价态仍采用平面波基矢展开，$Fm3m$ 结构的截断能采用 950 eV，$Pnma$ 和 $P6_3/mmc$ 结构的截断能选用 850 eV。

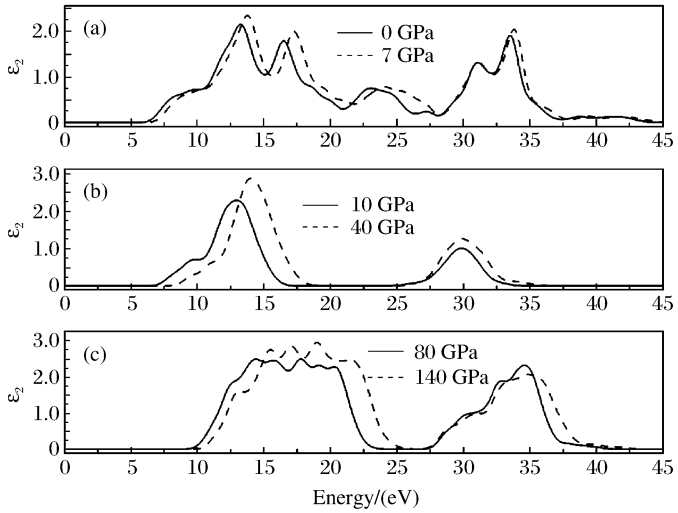
介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 描述晶格系统对电磁辐射的线性响应特征，决定了电磁辐射在介质中的传播行为。$\varepsilon(\omega)$ 与光子和电子的相互作用密切相关，它的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以通过计算偶极跃迁矩阵元得到，它的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可以利用 Kramer-Kronig 关系由 $\varepsilon_2(\omega)$ 推出。其它的光学常数可以由 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 导出，比如折射率 $\eta(\omega)$、光学吸收系数 $\alpha(\omega)$、反射系数 $R(\omega)$、电子能量损失谱 $L(\omega)$ 可以由下式计算确定

$$\eta(\omega)=(1/\sqrt{2})[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}+\varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \tag{3}$$

$$\alpha(\omega)=\sqrt{2}\omega[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}-\varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \tag{4}$$

$$R(\omega)=|\ [\sqrt{\varepsilon_1(\omega)+j\varepsilon_2(\omega)}-1]/[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)+j\varepsilon_2(\omega)}+1]\ |^2 \tag{5}$$

$$L(\omega)=\varepsilon_2(\omega)/[\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)] \tag{6}$$



(a) $Fm3m$ structure; (b) $Pnma$ structure; (c) $P6_3/mmc$ structure

图 4 介电常数与压力的关系曲线

Fig. 4 The dielectric function as a function of pressure

计算了 3 种结构的介电常数与压力的关系，图 4 给出了介电常数虚部的计算结果。从图中可以看到，在 $Fm3m$ 结构中，ε_2 曲线的第 1 个峰位于 10.0 eV，与文献[1]中实验结果非常吻合；在 $Pnma$ 结构中，第一个峰处在 11 eV 能量处；在 $P6_3/mmc$ 结构中，第 1 个峰的位置在 13 eV。在 $Fm3m$ 结构和 $P6_3/mmc$ 结构中，一个共同的特征是：随着压力的增加，ε_2 曲线的所有峰都向高能端移动(蓝移)。在 $Pnma$ 结构中，ε_2 曲线的第 1 个峰随压力的增加也发生蓝移现象，但是第 2 个峰随压力的增高却发生了反常行为，即随压力增高向低能端移动。

同时计算了 3 种结构在不同压力下在晶体中不同方向上的静态介电常数 ε_0，结果如图 5 所示。从图中可以看到，在 3 种结构中，ε_0 基本上随着压力呈线

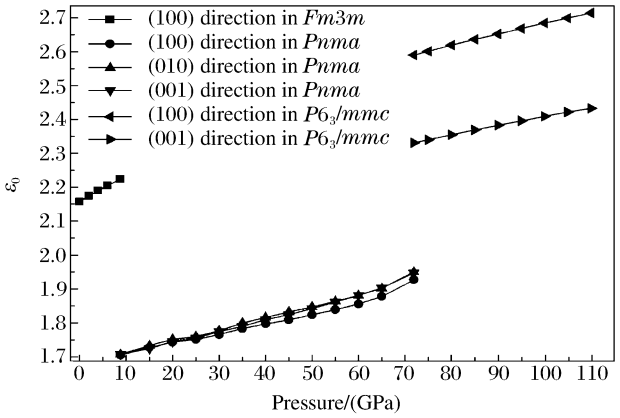


图 5 静态介电常数与压力的函数关系

Fig. 5 The static dielectric constants as a function of pressure

性增加。在 $Fm3m$ 结构中,ε_0 随压力的变化特征表现为各向同性;在 $Pnma$ 结构中,ε_0 随压力的变化特征在(100)、(010)和(001) 3 个方向上表现为各向异性;在 $P6_3/mmc$ 结构中,ε_0 随压力的变化特征显示出在(100)和(010)方向上相同,而不同于(001)方向。这些特征是由于 3 种结构的对称性不同而引起的。

4 结　论

利用基于密度泛函理论的第一性原理,计算了高压下 CaF_2 的结构相变、能带结构和光学性质。计算结果显示:在压力的作用下,CaF_2 经历了两个结构转变,第 1 个转变是从 $Fm3m$ 结构到 $Pnma$ 结构,转变压力为 8.77 GPa,第 2 个结构转变是从 $Pnma$ 结构到 $P6_3/mmc$ 结构,转变压力是71.88 GPa。能带结构计算显示:$Fm3m$ 结构为间接带隙,导带底在 X 点,价带顶在 Γ 点;$Pnma$ 结构为直接带隙,导带底与价带顶均在 Γ 点;$P6_3/mmc$ 结构为间接带隙,导带底在 K 点,价带顶在 Γ 点。在 $Fm3m$ 和 $Pnma$ 结构中,带隙随着压力的增加而增加,在 $P6_3/mmc$ 结构中,带隙随压力的增加而减小。计算结果还显示,当压力达到 210 GPa 时,没有发生从绝缘体到金属的转变。我们预言:CaF_2 的金属化压力高于 300 GPa。光学性质的计算表明:介电常数虚部与入射光子能量的关系曲线中,除了 $Pnma$ 结构中的第 2 个峰,其它所有的峰随着压力的增加均向高能端移动。静态介电常数 ε_0 的计算结果显示:随压力的增加而近似线性地增加。

References:

[1] Rubloff G W. Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals [J]. Phys Rev B, 1972,5:662-684.

[2] Oberschmidt J, Lazarus D. Ionic Conductivity, Activation Volumes, and High-Pressure Phase Transitions in PbF_2 and $SrCl_2$[J]. Phys Rev B,1980,21:2952-2961.

[3] Reed A D, Lazarus D. Ionic Conductivity in Superionic SrF_2[J]. Phys Rev,1983,27:6504-6506.

[4] Gan F, Xu Y N, Huang M Z, et al. Optical Properties of a CaF_2 Crystal [J]. Phys Rev B,1992,45:8248-8255.

[5] Kourouklis G A, Anastassakis E. Pressure-Induced Phase Transition in SrF_2: A Raman Study [J]. Phys Rev B, 1986,34:1233-1237.

[6] Leger J M, Haines J, Atouf A, et al. High-Pressure X-Ray- and Neutron-Diffraction Studies of BaF_2: An Example of a Coordination Number of 11 in AX_2 Compounds [J]. Phys Rev B,1995,52:13247-13256.

[7] Ayala A P. Atomistic Simulations of the Pressure-Induced Phase Transitions in BaF_2 Crystals [J]. J Phys:Condens Matter,2001,13:11741-11749.

[8] Khenata R, Daoudi B, Sahnoun M, et al. Structural, Electronic and Optical Properties of Fluorite-Type Compounds [J]. Eur Phys J B,2005,47:63-70.

[9] Kanchana V, Vaitheeswaran G, Rajagopalan M. Structural Phase Stability of CaF_2 and SrF_2 under Pressure [J]. Physica B,2003,328:283-290.

[10] Wu X, Qin S, Wu Z Y. First-Principles Study of Structural Stabilities, and Electronic and Optical Properties of CaF_2 under High Pressure [J]. Phys Rev B,2006,73:134103-1-8.

[11] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code [J]. J Phys:Condens Matter,2002,14:2717-2744.

[12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Phys Rev Lett,1996, 77:3865-3868.

[13] Gerward L, Olsen J S, Steenstrup S, et al. X-Ray Diffraction Investigations of CaF_2 at High Pressure [J]. J Appl Crystallogr,1992,25:578-581.

[14] Kalpana G, Palanivel B, Rajagopalan M. Electronic Structure and Structural Phase Stability in BaS, BaSe and BaTe [J]. Phys Rev B,1994,50:12318-12325.

[15] Scrocco M. Satellites in X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Insulators. Ⅰ. Multielectron Excitations in CaF_2, SrF_2 and BaF_2[J]. Phys Rev B,1985,32:1301-1305.

[16] Speziale S, Duffy T S. Single-Crystal Elastic Constants of Fluorite (CaF_2) to 9.3 GPa [J]. Phys Chem Miner, 2002,29:465-472.

[17] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials [J]. Phys Rev Lett,1979,43:1494-1497.

First-Principles Study of Structural Stabilities, Electronic and Optical Properties of CaF_2 under High Pressure

YANG Xiao-Cui[1], ZHAO Yu-Wei[2], GAO Zhong-Ming[2], LIU Xin[2], ZHANG Li-Xin[2], WANG Xiao-Ming[2], HAO Ai-Min[2,3]

(1. *Department of Physics, Baicheng Normal College, Baicheng* 137000, *China*;
2. *College of Physics and Chemistry, Hebei Normal University of Science and Technology, Qinhuangdao* 066004, *China*;
3. *State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*)

Abstract: An investigation on the structural stabilities and electronic properties of CaF_2 under high pressure was conducted using first-principle calculation based on density functional theory (DFT) with the plane wave basis set as implemented in the CASTEP code. Our results demonstrate that the sequence of the pressure-induced phase transition of CaF_2 is the fluorite structure ($Fm3m$) to the $PbCl_2$-type structure ($Pnma$), and to the Ni_2In-type phase ($P6_3/mmc$). The energy gap increases with pressure in the $Fm3m$ and $Pnma$ phases, then begins to decrease in the $P6_3/mmc$ phase. The band gap overlap metallization does not occur up to 210 GPa. It is predicted that the metallization pressure of CaF_2 should be over 300 GPa. The pressure effect on the optical properties is discussed.

Key words: first-principles calculations; phase transition; high pressure; optical property