

# 高压下 LiF 和 NaF 的结构稳定性及其电子和光学性质的第一性原理研究<sup>\*</sup>

李海铭 巫翔 李炯 陈栋梁 储旺盛 吴自玉<sup>†</sup>

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100049)

(2007 年 3 月 3 日收到, 2007 年 5 月 22 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 采用全势线性缀加平面波加局域轨道方法, 计算模拟了 LiF 高压下的相变行为, 预测其在 450 GPa 附近发生由 NaCl 结构(B1)到 CsCl 结构(B2)的结构相变. 同时还计算了高压下 LiF 不同相的电学特性, LiF 的复介电函数以及介电常数随压强变化关系. 通过比较能带结构的变化行为, 得出 LiF 在 53 GPa 附近还存在等结构相变, 即由直接带隙结构变为间接带隙结构. 将 LiF 的计算结果与另外一个同构化合物 NaF 进行了比较讨论.

关键词: LiF, 压致相变, 从头计算

PACC: 7115A, 7820D, 0570F

## 1. 引言

LiF 是宽能隙(约为 14 eV)的离子晶体, 可用作分光计等光学元件, 是极其重要的光学窗口材料. 特别在真空紫外领域被广泛使用<sup>[1]</sup>. 冲击压缩下材料冲击温度的测量是研究材料高压行为的重要手段, 而单晶 LiF 常被用作这种测量的窗口材料进行温度的测量<sup>[2,3]</sup>. 因此, 研究 LiF 高压下的相变行为及性质具有重要的意义.

碱卤族化合物高压下普遍存在 B1( $Fm\bar{3}m$ )相到 B2( $Pm\bar{3}m$ )相的转变. 早在 40 年前, Cohen 和 Gordon<sup>[4]</sup>就总结了多种碱卤族化合物的高压转变特性, 并用半经验方法计算了晶格能量、弹性模量、转变压强等参数. 崔守鑫等<sup>[5]</sup>采用分子动力学方法计算了 NaCl 晶体在高温高压下的热物性参数. 较近的实验证实 NaCl 在 26.8 GPa 附近发生 B1 到 B2 的压致相变<sup>[6]</sup>. 人们也先后对 NaF<sup>[7]</sup>, KCl<sup>[8]</sup>等碱卤化合物及 NaH<sup>[9]</sup>等材料的压致相变行为进行了理论和实验的研究工作. LiF 作为碱卤族化合物的重要光学窗口材料, 通过从头计算方法研究其高压压致相变行为尚未见报道. 最近, 史海峰等<sup>[3]</sup>系统地计算了 LiF 从 0 至 500 GPa 的光学和热力学性质, 计算表明

在 500 GPa 的范围内单晶 LiF 具有良好的透明性, 但他们并未对其结构相变进行讨论分析. 本文将通过从头计算方法分析 LiF 高压下的压致相变行为, 计算其电子结构和光学性质, 并与同构的 NaF 进行了比较.

## 2. 计算方法

基于密度泛函理论, 采用全势线性缀加平面波加局域轨道方法, 利用广义梯度近似, 使用维也纳大学的研究小组开发的 WIEN2K 软件<sup>[10]</sup>, 分别对 LiF 和 NaF 的 B1 和 B2 两种不同结构在不同体积下的能量最小值进行了从头计算. 由于密度泛函理论常常会系统地低估半导体和绝缘体的能隙宽度<sup>[11]</sup>, 为了增加计算的可靠性并使得计算结果具有可比性, 我们在计算一个体系时总是设定同样的糕模半径. LiF 的糕模半径始终定为 Li: 1.4 a.u., F: 1.6 a.u., NaF 的糕模半径始终定为 Na: 1.8 a.u., F: 1.9 a.u.; 芯态和价态分离能量为  $-6R_y$ ; 布里渊区  $k$  矢量格点数为 1000; 能量收敛至  $0.0001R_y$ . 计算结果通过 Murnaghan 状态方程拟合得到能量  $E$  与体积  $V$  的关系如下:

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right], \quad (1)$$

<sup>\*</sup> 国家杰出青年科学基金(批准号:10125523)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号:KJX2-SW-N11, KJX2-SW-H12-02)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wuzy@ihep.ac.cn

式中  $E_0$  为系统基态最小总能量,  $B_0$  为体积模量,  $B'_0$  为体积模量的一阶导数,  $V_0$  为最小总能量对应的体积.

在讨论系统相变问题时,需要引进 Gibbs 自由能(Gibbs 函数)

$$G(p, T) = U + pV - TS, \quad (2)$$

式中  $U$  为内能,  $p$  为压强,  $V$  为体积,  $T$  为温度,  $S$  为熵. 一个具有稳定结构的系统应该具有最低的自由能. 本文的从头计算采用了绝热近似( $T = 0 \text{ K}$ ), 当体系发生一级相变时,  $\partial G/\partial p = V$ , 进而可以得到 Gibbs 函数为<sup>[11]</sup>

$$G(p) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \left[ \left( 1 + \frac{B'_0}{B_0} p \right)^{(B'_0 - 1) \gamma B_0} - 1 \right]. \quad (3)$$

如果体系发生结构相变, 则相变点前后两相的 Gibbs 函数相等, 所对应的压强  $p_t$  即为转变压强. 一般而言, 体系的转变压强随温度变化不大, 所以基于绝热近似所得到的转变压强  $p_t$  是良好的近似<sup>[12-14]</sup>.

随频率变化的复介电函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  是描写材料光学性质的重要参数. 我们在不同结构下的电介质张量的计算中, 都采用四面体  $k$  点采样方法, 取 1200 个  $k$  点. 虚部  $\epsilon_2(\omega)$  使用连接态密度和光学矩阵元, 通过计算电子结构得到; 实部  $\epsilon_1(\omega)$  由  $\epsilon_2(\omega)$  通过 Kramers-Krönig 关系得到.  $\omega = 0$  时的介电函数  $\epsilon_0$  就是介电常数.

### 3. 计算结果及讨论

与 LiF 具有同种结构的 NaCl 在 26.8 GPa<sup>[6]</sup> 附近发生结构相变, 由 NaCl 结构转变为 CsCl 结构, 其他碱卤族化合物也都具有在高压下由 NaCl 结构转变为 CsCl 结构的特征. 表 1 列出了不同碱金属氯化物的转变压强.

表 1 不同碱金属氯化物的转变压强<sup>[15]</sup>

氯化物	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
$p_t$ (计算值) / GPa	~ 80	22	2	0.2
$p_t$ (实验值) / GPa	—	26.8	2	0.5

基于上述认识, 我们构建的 LiF 相变前后的结构模型分别为 NaCl 结构和 CsCl 结构, 如图 1 所示.

结构优化后获得的 LiF 与 NaF 的晶胞常数  $a$  与体积模量  $B_0$  如表 2 所列. 通过与实验数据比较<sup>[16-19]</sup>, B1 相中晶胞常数误差分别为 1.0% 和 1.2%, 体积模量

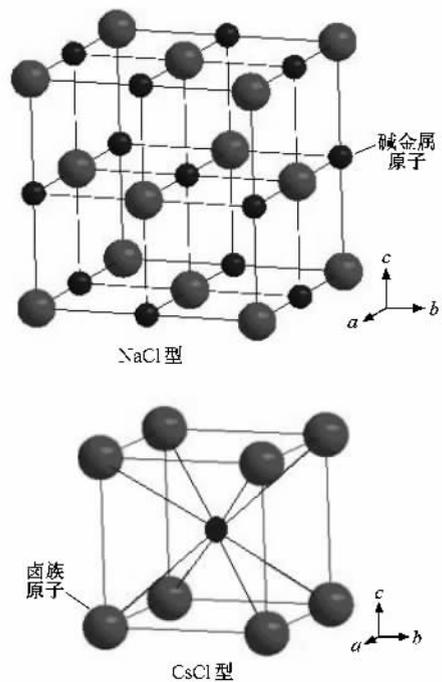


图 1 NaCl 和 CsCl 的结构模型

误差分别为 6.2% 和 2.15%. 因此, 本次计算的晶胞常数  $a$  和体积模量与实验值都符合较好.

表 2 零压下 LiF 和 NaF 的结构参数与体积模量

	LiF		NaF	
	B1 相	B2 相	B1 相	B2 相
$a$ (计算值) / nm	0.4080	0.2573	0.4682	0.2870
$a$ (实验值) / nm	0.403 <sup>[16]</sup>	—	0.4634 <sup>[18]</sup>	—
$B_0$ (计算值) / GPa	63.03	65.97	50.30	49.14
$B_0$ (实验值) / GPa	67.2 <sup>[17]</sup>	—	51.4 <sup>[19]</sup>	—

图 2(a) 为 NaF 的 NaCl 结构和 CsCl 结构的  $G-p$  曲线. 从图 2(a) 可以清楚地看出, 在 28 GPa 附近, 两相的 Gibbs 自由能  $G(p)$  相等, 两曲线相交, 表明在 28 GPa 附近 NaF 将发生 NaCl 结构到 CsCl 结构的结构相变. 实验结果是 NaF 在 27 GPa 附近发生结构相变, 我们的计算值与实验结果符合很好.

Majewski 等<sup>[20]</sup> 基于简单的紧束缚模型分析, 认为不同材料 B1-B2 相变的相变压强受阳离子影响很大, 并随阳离子的半径减小而增大, 而阴离子的影响却比较小. 相对于 NaF 中的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  的半径比  $\text{Na}^+$  半径小, 因此 LiF 的转变压强要比 NaF 的转变压强大. 图 2(b) 是 LiF 的 NaCl 结构和 CsCl 结构的  $G-p$  曲线. 从图 2(b) 可见, 在 400 GPa 之前两条曲线没有

交点,在 450 GPa 附近 LiF 会发生结构相变,由 NaCl 结构转变为 CsCl 结构.这一结果也符合文献 [20] 的观点.然而,Recio 等<sup>[15]</sup>通过理论计算报道了 LiCl 在 80 GPa 附近将发生从 NaCl 结构到 CsCl 结构的结构相变,与我们计算的 LiF 的转变压强 450 GPa 相比差别很大,可见  $\text{Cl}^-$  替换成  $\text{F}^-$  后,对 B1-B2 相变的相变压强影响显著.这说明对于阳离子和阴离子都较小的体系,阴离子的作用变得非常明显.

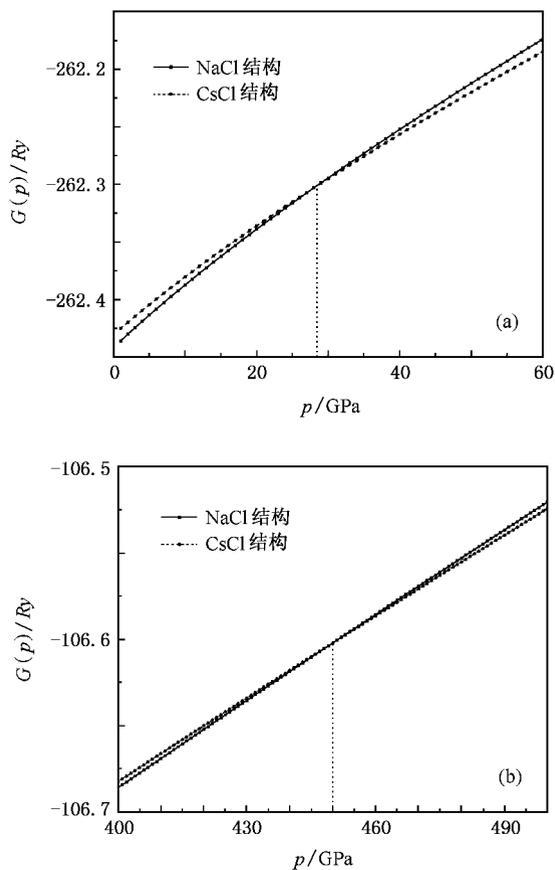


图 2 NaF 和 LiF 在不同相下 Gibbs 自由能  $G$  随压强  $p$  的变化 (a) NaF, (b) LiF

图 3 给出了 LiF 在不同结构下能隙宽度随压强的变化关系.对于 NaCl 结构, LiF 的能隙随压强的增大而增大,但是增大方式又分为两段,53 GPa 之前增大速度明显比 53 GPa 之后快.当压强达到 450 GPa 以上, LiF 由 NaCl 结构转变为 CsCl 结构,能隙随压强的增大而减小.

图 4 给出了 LiF 在不同压强下的能带结构图.通过分析其能带结构随压强的变化可以发现,在较低压强下, LiF 为直接带隙结构 ( $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ ),当压强达到 53 GPa 附近时 LiF 将发生等结构相变,转变为间接带隙结构 ( $\Gamma^v \rightarrow L^c$ ),如图 4(a)(b)(c)所示.另

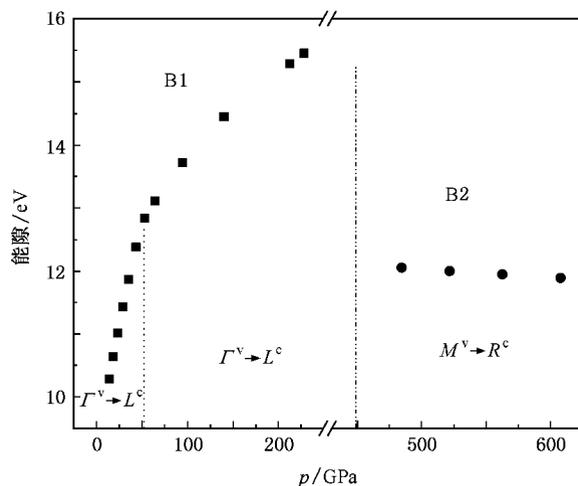


图 3 LiF 在 NaCl 结构下能隙宽度随压强  $p$  的变化

外 LiF 在发生结构相变后仍然是间接带隙结构 ( $M^v \rightarrow R^c$ ),如图 4(d)所示.

NaF 的计算结果与 LiF 有明显不同. NaF 在 NaCl 结构中不存在如 LiF 那样的等结构相变,在 28 GPa 前的 NaCl 结构时始终是直接带隙结构.在 28 GPa 发生 NaCl 结构到 CsCl 结构的结构相变后,能带由直接带隙结构转变为间接带隙结构,但是能隙宽度仍然随压强增大而增大,只是增大的趋势变缓了,如图 5 所示.

我们计算了 LiF 在不同压强下的介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  结果如图 6 所示.  $\epsilon_2(\omega)$  是介电函数吸收部分,从图 6 可以看到,随着压强的增大,吸收向高能方向移动.史海峰等<sup>[3]</sup>计算了 LiF 在 NaCl 结构下 0—500 GPa 变化范围的吸收谱,发现吸收谱蓝移,并始终保持在压力冲击实验常用波段 250—800 nm (1.5—5 eV) 范围内透明.我们发现,当压强增大到 500 GPa 以上并且发生结构相变以后,这个结论依然成立.

由计算得出介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  通过 Kramers-Kronig 关系,得到实部  $\epsilon_1(\omega)$ ,并推出对应的介电常数  $\epsilon_0$ .从图 7 可以看出,在 0 GPa 时, LiF 的介电常数  $\epsilon_0$  为 1.914,与文献 [21] 的结果 ( $\epsilon_0 = 1.92$ ) 非常接近.随着压强的增大,在 B1 相压强较低时介电常数随压强的变化基本符合线性关系,在 100 GPa 附近达到极大值后,将随压强的增大而变小.有关文献报道  $P_63/mmc$  相的  $\text{CaF}_2$ <sup>[11]</sup> 和  $\text{BaF}_2$ <sup>[22]</sup> 也存在类似的变化.在 B2 相,介电常数在 1.3 以下,并且依然缓慢减小.

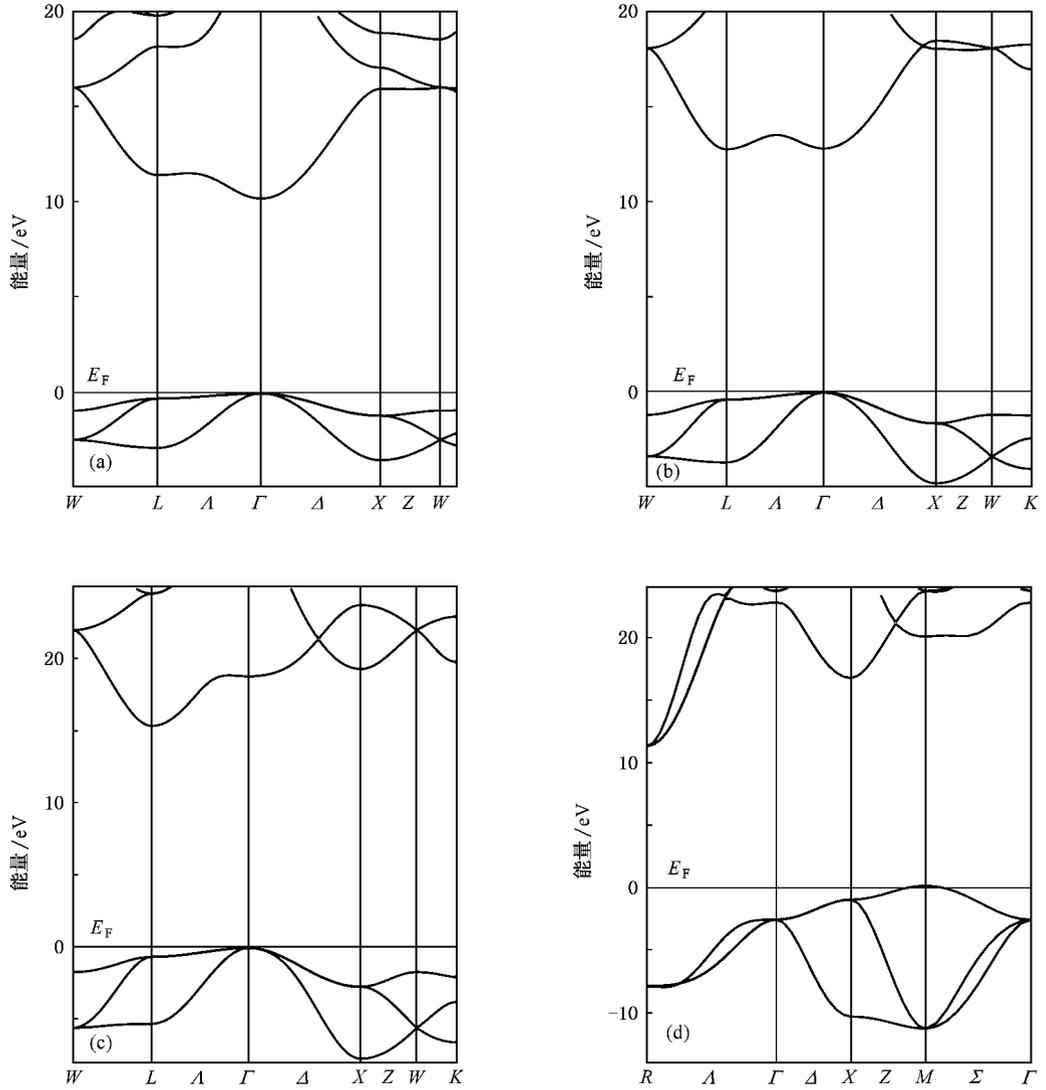


图 4 LiF 在不同压强下的能带结构 (a) 14 GPa, (b) 53 GPa, (c) 229 GPa, (d) 522 GPa

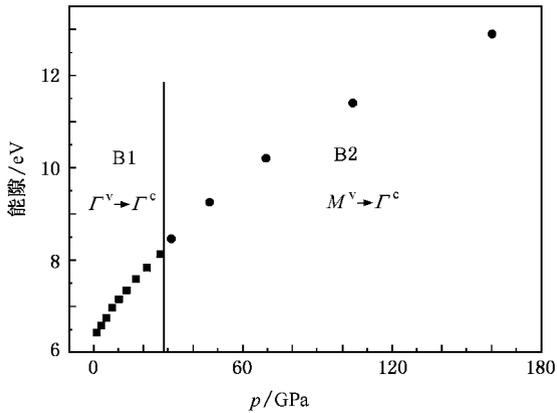


图 5 NaF 能隙宽度随压强  $p$  的变化

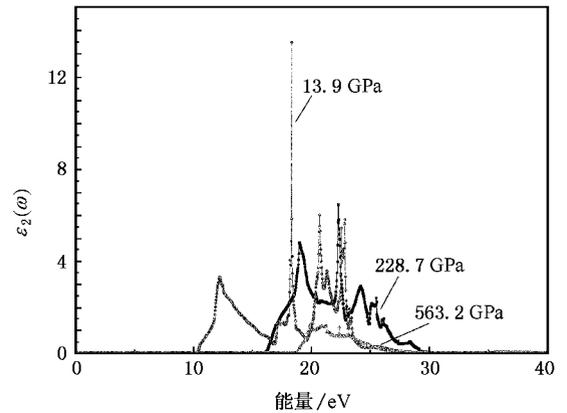


图 6 LiF 在不同压强下介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  随入射光子能量的变化

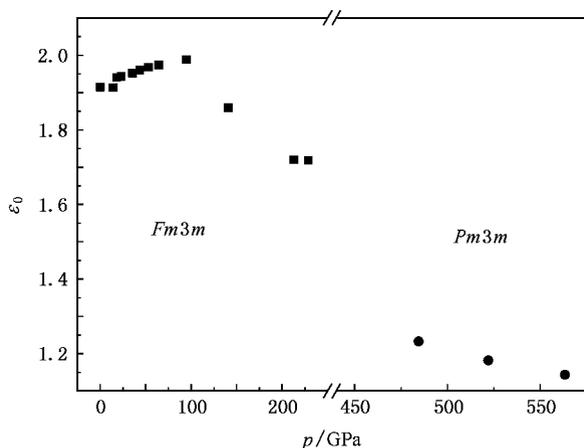


图 7 LiF 在不同压强下的介电常数

## 4. 结 论

计算模拟了 LiF 和 NaF 的高压下由 NaCl 结构

到 CsCl 结构的相变过程, 计算了高压下 LiF 和 NaF 的电子结构和光学性质并作了比较. 结果表明, 在 450 GPa 附近, LiF 将发生 NaCl 结构到 CsCl 结构的结构相变. 在 53 GPa 附近, LiF 存在等结构相变点, 能带结构将从直接带隙结构转变为间接带隙结构. NaF 的相变点为 28 GPa, 能带结构将从直接带隙结构转变为间接带隙结构, 但是它在 NaCl 结构下不存在等结构相变点. 此外, 随着阳离子半径的减小, 碱卤化合物的相变转变压强将明显增大, 对于离子半径较小的化合物, 阴离子同样对压强敏感. 当压强增大到 500 GPa 以上并且发生结构相变以后, 发现吸收谱蓝移和在压力冲击实验常用波段范围内透明等性质仍然成立.

感谢 Augusto Marcelli 就本文工作与作者进行许多富有成效的讨论.

- [ 1 ] Walker W C 1964 *Appl. Opt.* **3** 1457
- [ 2 ] Cléroutin J, Laudemet Y, Recoules V, Mazevet S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155122
- [ 3 ] Shi H F, Dai X F, Ji G F, Liu H, Gong Z Z, Guo Y X 2006 *J. Atom. Mol. Phys.* **23** 262 (in Chinese) [ 史海峰、代雪峰、姬广富、刘红、龚自正、郭永新 2006 原子与分子物理学报 **23** 262 ]
- [ 4 ] Cohen A J, Gordon R G 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3228
- [ 5 ] Cui S X, Cai L C, Hu H Q, Guo Y X, Xiang S K, Jing F Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2826 (in Chinese) [ 崔守鑫、蔡灵仓、胡海泉、郭永新、向士凯、经福谦 2005 物理学报 **54** 2826 ]
- [ 6 ] Li X, Jeanloz R 1987 *Phys. Rev. B* **36** 474
- [ 7 ] Yagi T, Suzuki T, Akimoto S I 1983 *J. Phys. Chem. Sol.* **44** 135
- [ 8 ] Decker D L 2003 *J. Appl. Phys.* **42** 3239
- [ 9 ] Duclos S J, Vohra Y K, Ruoff A L, Filipek S, Baranowski B 1987 *Phys. Rev. B* **36** 7664
- [ 10 ] Schwarz K 2003 *J. Solid State Chem.* **176** 319
- [ 11 ] Wu X, Qin S, Wu Z 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134103
- [ 12 ] Lü M Y, Chen Z W, Li L X, Liu R P, Wang W K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3576 (in Chinese) [ 吕梦雅、陈洲文、李立新、刘日平、王文魁 2006 物理学报 **55** 3576 ]
- [ 13 ] Wu X, Qin S, Wu Z Y, Dong Y H, Liu J, Li X D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 196 (in Chinese) [ 巫翔、秦善、吴自玉、董宇辉、刘景、李晓东 2004 物理学报 **53** 196 ]
- [ 14 ] Wu X, Qin S, Wu Z Y 2005 *Geol. Sci. Tech. Inform.* **24** 26 (in Chinese) [ 巫翔、秦善、吴自玉 2005 地质科技情报 **24** 26 ]
- [ 15 ] Recio J M, Pendas A M, Francisco E, Florez M, Luana V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 5891
- [ 16 ] Prencipe M, Zupan A, Dovesi R, Apra E, Saunders V R 1995 *Phys. Rev. B* **51** 3391
- [ 17 ] Hofmeister A M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5835
- [ 18 ] Rao B S, Sanyal S P 1990 *Phys. Rev. B* **42** 1810
- [ 19 ] Lewis J T, Lehoczky A, Briscoe C V 1967 *Phys. Rev.* **161** 877
- [ 20 ] Majewski J A, Vogl P 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1366
- [ 21 ] Ching W Y, Gan F, Huang M Z 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1596
- [ 22 ] Ayala A P 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 11741

# First principles investigation of structural stability and electronic and optical properties of LiF and NaF under high pressure<sup>\*</sup>

Li Hai-Ming   Wu Xiang   Li Jiong   Chen Dong-Liang   Chu Wang-Sheng   Wu Zi-Yu<sup>†</sup>

( *Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China* )

( Received 3 March 2007 ; revised manuscript received 22 May 2007 )

## Abstract

First principles calculation of LiF and NaF ( NaCl phase and CsCl phase ) under high pressure was carried out with the full potential linearized augmented plane wave plus local orbital method. It was shown that NaCl-type LiF transforms to a CsCl-type phase at about 450 GPa. Calculations of the electronic properties of LiF at high pressure compared with the energy band structural information indicate that a non-structural transition occurs at about 53 GPa, in which the direct band structure transforms to an indirect band structure. We also calculated the complex electronic dielectric function and the static dielectric constants of LiF as functions of pressure. The results obtained for LiF are also compared with similar data of NaF system.

**Keywords** : LiF, pressure induced phase transition, ab initio calculation

**PACC** : 7115A, 7820D, 0570F

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China ( Grant No. 10125523 ) and the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences ( Grant Nos. KJCX2-SW-N11, KJCX2-SW-H12-02 ).

<sup>†</sup> E-mail : wuzy@ihep.ac.cn