

В.В. ПОЖИВАТЕНКО

Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського
(Вул. Нікольська, 24, Миколаїв 54030; e-mail: pozhivatenko@ukr.net)

ІОННИЙ ХАРАКТЕР, ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА МЕТАЛІЗАЦІЯ В ОКСИДАХ І ХАЛЬКОГЕНІДАХ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ПІД ТИСКОМ

УДК 536.424; 538.915;
544.225.22

Виходячи з перших принципів, проведено розрахунки структурних і термодинамічних властивостей оксидів і халькогенідів лужноземельних металів, що мають кубічні структури (CaX, SrX, BaX, де X = O, S, Se, Te), а також характеристик структурних фазових переходів B1–B2 в цих речовинах під тиском. Досліджено кристалічні і іонні радіуси в оксидах і халькогенідах лужноземельних металів, у тому числі розглянуто залежність радіусів іонів в структурах B1 та B2 від тиску. Обчислено величини міжзонних переходів і заборонених зон в даних сполуках у підході теорії функціонала густини сумісно з методом псевдопотенціалу. В результаті зонних розрахунків знайдено значення тисків металізації в цих сполуках.

Ключові слова: оксиди лужноземельних металів, халькогеніди лужноземельних металів, фазові переходи, металізація.

1. Вступ

Оксидам і халькогенідам лужноземельних металів (ОХЛЗМ) присвячено багато досліджень, в особливості тим з них, що кристалізуються в кубічних структурах. Більшість з цих досліджень стосується структурних характеристик ОХЛЗМ і структурних фазових переходів B1–B2, що відбуваються в них під тиском. Обчислення інших характеристик проводилось не так широко, в особливості, якщо розглядати всі сполуки MeX, де Me – лужноземельний метал, а X – кисень або халькоген. Наприклад, міжзонні переходи вивчені значно повніше в структурі B1, яку експериментально легше вивчати, особливо при нульовому тиску. Для структури високого тиску B2 в основному відомі деякі результати теоретичних розрахунків. Загалом дослідження ОХЛЗМ в структурі B2 при помірних і високих тисках малочисельні (практично відсутні дані про селеніди і телуриди).

Кубічні ОХЛЗМ MeX, де Me позначає атоми Ca, Sr, Ba, демонструють іонний характер в широкій області тисків, оскільки мають іонну кристалічну структуру B1 і при підвищенні тиску зазнають структурний фазовий перехід в іншу іонну кристалічну структуру B2. Далі зі збільшенням тиску вони втрачають іонний характер і зазнають металізації.

Відомі підходи, що застосовуються для обчислення фізичних властивостей ОХЛЗМ, не дають, в багатьох випадках, можливості точного обчислення характеристик зонної структури і пов'язаних з нею величин, у тому числі у випадку кубічних модифікацій ОХЛЗМ, що вивчаються в даній роботі. Зокрема, широко використовуваний в багатьох дослідженнях, у тому числі і в представленому, метод теорії функціонала густини (ТФГ)[1] спотворює зонну структуру і приводить до заниження значень заборонених зон і, можливо, згодом до заниження значень тисків металізації.

Мета цієї роботи – вивчення в першопринципному підході іонних властивостей ОХЛЗМ, що ма-

© В.В. ПОЖИВАТЕНКО, 2020

1016

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2020. Т. 65, № 11

ють кубічні структури, під тиском аж до настання металізації цих сполук. Для цього проведені розрахунки структурних властивостей в ґратках B1 і B2, вивчені структурні переходи B1–B2, визначені іонні радіуси при $p = 0$. Із вивчення змінення об'ємів під тиском знайдено змінення іонних радіусів під тиском. Знайдено характеристики зоної структури в ґратках B1 і B2, а також тиски металізації в цих сполуках.

2. Розрахункові деталі

В рамках формалізму ТФГ, використовуючи пакет Quantum ESPRESSO [2], з врахуванням обмінно-кореляційних ефектів згідно з [3] і ультрам'якого псевдопотенціалу Вандербілта [4] для всіх елементів, крім телура, для якого використаний псевдопотенціал Рабе–Раппа–Кахіраса–Йоаннопулоса [5, 6], проведені першопринципні розрахунки термодинамічних характеристик ОХЛЗМ, що мають кубічні структури B1 та B2.

Результати розрахунків підганялись до рівняння стану Бірча–Мурнагана третього порядку [7]. Для підсумовування по зоні Брілюена використані точки Монхорста–Пака [8]. Виходячи з умови збіжності одержаних результатів з точністю не менш ніж $1 \cdot 10^{-6}$ Ry в розрахунках повних енергій вибір наборів точок Монхорста–Пака проведений таким чином: CaO: B1 – $12 \times 12 \times 12$, B2 – $16 \times 16 \times 16$; CaS: $20 \times 20 \times 20$ (для обох структур); CaSe: B1 – $12 \times 12 \times 12$, B2 – $20 \times 20 \times 20$; CaTe: B1 – $12 \times 12 \times 12$, B2 – $28 \times 28 \times 28$; SrO: B1 – $12 \times 12 \times 12$, B2 – $16 \times 16 \times 16$; SrS, SrSe, SrTe: $20 \times 20 \times 20$ (в обох структурах); BaO: $12 \times 12 \times 12$ (в обох структурах); BaS: $20 \times 20 \times 20$ (в обох структурах); BaSe: B1 – $12 \times 12 \times 12$, B2 – $16 \times 16 \times 16$; BaTe: $20 \times 20 \times 20$ (в обох структурах). Енергія обрізання для розвинення хвильової функції становила $E_{\text{cut}} = 200$ Ry, енергія обрізання для густини заряду вибиралась як $10E_{\text{cut}}$ для хвильової функції в усіх розрахунках.

3. Структурні параметри ОХЛЗМ

Вивченню структурних параметрів, як ЛЗМ, так і ОХЛЗМ на даний момент присвячена велика кількість робіт. На ранніх етапах дослідження цих сполук в 70–80-х рр. минулого сторіччя вивчались, в основному, MgO і CaO. Для розрахунку фізичних величин в той час часто залучалися емпіричні і

напівемпіричні методи. В наступні роки проводились в більшій мірі розрахунки фізичних властивостей і для інших ОХЛЗМ, у тому числі і тих, що мають некубічні структури. В останній час широко досліджуються більш складні сполуки ОХЛЗМ: Me–Me–X і Me–X–X.

Поява і розвиток першопринципних підходів у рамках ТФГ, а потім також можливості генерації першопринципних псевдопотенціалів (спочатку зберігаючих норму, потім – ультрам'яких) дозволило істотно розвинути і доповнити саму множину стандартних підходів для обчислення широкого спектра фізичних величин елементів і сполук, що застосовуються в сучасних розрахунках характеристик кристалічних твердих тіл. В рамках даної роботи використаний сумісний формалізм методів ТФГ і псевдопотенціалу. Такого роду підходи досить добре на даний час пристосовані для обчислення структурних, механічних, термодинамічних, електронних і оптичних властивостей кристалів.

В рамках цього підходу в даній роботі обчислені структурні властивості ОХЛЗМ, а саме оксидів і халькогенідів кальцію, стронцію і барію, для B1- і B2-структур: рівноважні параметри ґратки a_0 , (відповідно, рівноважні об'єми V_0), об'ємні модулі B_0 і їх похідні за тиском B'_0 . Результати цих розрахунків наведені в табл. 1. Експериментальні результати наведені в табл. 2 для порівняння з першопринципними. В інших теоретичних дослідженнях, в яких використовувались різні обчислювальні підходи, в основному, при порівнянні з експериментом досягнуто досить добре узгодження. Крім згаданого вище методу ТФГ (в різних його реалізаціях) з використанням плоскохвильового базису, в цих роботах використовувались і інші методи, що використовують базиси хвильових функцій визначеного вигляду. Для розрахунків властивостей ОХЛЗМ характерний широкий діапазон підходів, які автори використовували при їх одержанні: від різних варіантів методу Хартрі–Фока до методів Монте-Карло і молекулярної динаміки. Точність обчислення структурних параметрів в згаданих вище підходах в подальших розрахунках може сильно впливати на характеристики структурних фазових переходів. Порівняння одержаних в даній роботі результатів з експериментальними приводить до висновку: постійні ґратки знайдені в розумному узгодженні з експериментом. Найгірші результати, а саме відхилення в 1–1,2%

Таблиця 1. Розрахункові рівноважні параметри ОХЛЗМ в структурах В1 та В2

Сполука	$V_0^{B1}, \text{Å}^3$	$a_0^{B1}, \text{Å}$	$B_0^{B1}, \text{ГПа}$	$B_0'^{B1}$	$V_0^{B2}, \text{Å}^3$	$a_0^{B2}, \text{Å}$	$B_0^{B2}, \text{ГПа}$	$B_0'^{B2}$
CaO	28,233	4,834	105,002	4,33	25,305	2,936	106,558	4,29
CaS	46,574	5,715	56,329	4,25	42,428	3,488	59,702	4,05
CaSe	53,086	5,966	47,909	4,08	48,699	3,652	50,703	4,07
CaTe	65,605	6,402	36,664	4,03	60,654	3,929	37,634	4,49
SrO	35,179	5,201	83,885	4,55	30,913	3,138	88,172	4,48
SrS	55,613	6,059	47,599	4,60	49,249	3,665	51,770	4,20
SrSe	62,683	6,306	41,509	4,31	55,854	3,822	46,347	3,82
SrTe	76,034	6,725	32,173	4,13	68,397	4,090	35,356	4,20
BaO	40,741	5,462	68,912	4,09	33,739	3,231	72,577	3,70
BaS	64,304	6,360	42,478	4,20	54,119	3,783	44,657	3,90
BaSe	72,037	6,605	36,342	4,32	61,319	3,943	37,301	4,30
BaTe	86,448	7,019	28,811	4,26	74,494	4,208	31,589	4,10

Таблиця 2. Експериментальні рівноважні параметри ОХЛЗМ в структурах В1 та В2

Сполука	$a_0^{B1}, \text{Å}$	$B_0^{B1}, \text{ГПа}$	$B_0'^{B1}$	$a_0^{B2}, \text{Å}$	$B_0^{B2}, \text{ГПа}$	$B_0'^{B2}$	Посилання
CaO	4,810	111,2	4,2	2,907	130	3,5	[9]
CaS	5,689	64	4,2	3,460	64	4,2	[10]
CaSe	5,916	51	4,2	3,612	51	4,2	[10]
CaTe	6,348	42	4,3	3,932	42	4,3	[10]
SrO	5,16	91,3	4,3				[11]
	5,16	90,6	4,4				[11]
SrS	6,024	58					[12]
SrSe	6,234	45,2	4,5		46,5	4,5	[13]
SrTe	6,659	39,5	5				[14]
BaO	5,539	72	5				[15]
BaS	6,387	39,42			34,02		[16]
		55,1	5,5		21,4	7,8	[17]
BaSe	6,600						[18]
	6,593						[19]
BaTe	7,005	29,4	7,4	4,385	27,5	4,6	[20]

знайдені в SrSe, SrTe і BaO. Об'ємні модулі B_0 гірше відповідають експерименту. Відхилення досягають 18% в SrS і SrTe, 13% в CaTe, решта відхилень не перевищують 8%. Для структури В2 відомі експериментальні дані не для всіх досліджених оксидів і халькогенідів. Із відомих даних при порівнянні одержуємо, що постійна ґратки розрахована з відхиленнями не вище 1%, окрім BaTe, в якому за відомими даними відхилення становить 4%. Є помітні відмінності і в об'ємних модулях. При цьому найбільше відхилення в 32% виявляє-

ться в BaS. Таким чином, розраховані об'ємні модулі в структурі В2 набагато гірше відповідають експерименту.

4. Структурний фазовий перехід В1–В2 в ОХЛЗМ

Першопринципні розрахунки структурних фазових переходів для діелектриків достатньо добре узгоджуються з експериментом. Відомо, що метод ТФГ може значно спотворювати зонну структуру. Пояснення хорошого опису структурних властиво-

Таблиця 3. Розрахункові характеристики структурного фазового переходу В1–В2 в ОХЛЗМ

Сполука	p_{pt} , ГПа	V_0^{B1} , Å ³	a_0^{B1} , Å	V_{pt}^{B1}/V_0^{B1}	V_0^{B2} , Å ³	a_0^{B2} , Å	V_{pt}^{B2}/V_0^{B1}	V_{pt}^{B2}/V_{pt}^{B1}	ΔV_1 , %	ΔV_2 , %
CaO	65,238	20,639	4,354	0,731	18,526	2,646	0,656	0,898	7,49	10,24
CaS	36,103	33,837	5,134	0,727	30,898	3,138	0,663	0,913	6,31	8,69
CaSe	33,509	37,585	5,317	0,708	34,871	3,267	0,657	0,928	5,11	7,22
CaTe	29,190	45,146	5,652	0,688	42,736	3,496	0,651	0,947	3,67	5,34
SrO	37,146	27,388	4,785	0,779	24,237	2,894	0,689	0,885	8,97	11,52
SrS	17,812	44,345	5,619	0,797	39,604	3,409	0,712	0,893	8,52	10,69
SrSe	15,549	49,795	5,840	0,794	44,808	3,552	0,715	0,900	7,96	10,02
SrTe	12,348	60,087	6,217	0,790	54,830	3,799	0,721	0,913	6,92	8,75
BaO ^a	13,026	35,374	5,211	0,868	29,362	3,085	0,721	0,830	14,76	17,00
BaS	6,536	57,050	6,111	0,887	48,163	3,638	0,749	0,844	13,82	15,58
BaSe	5,8165	63,720	6,340	0,885	54,368	3,788	0,755	0,853	12,98	14,68
BaTe	4,6325	76,404	6,736	0,884	66,360	4,049	0,768	0,869	11,62	13,15

^aДля гіпотетичного переходу В1–В2.

Таблиця 4. Експериментальні параметри структурного фазового переходу В1–В2 в ОХЛЗМ

Сполука	p_{pt} , ГПа	V_{pt}^{B1} , Å ³	V_{pt}^{B1}/V_0^{B1}	V_{pt}^{B2} , Å ³	V_{pt}^{B2}/V_0^{B1}	ΔV_1 , %	ΔV_2 , %	Посилання
CaO	63	20,7	0,744	18,7	0,672	7,2	10	[21]
	60–70	20,65–20,22		18,43–18,11			11	[22]
CaS	40		0,73				10,2	[10]
CaSe	38,0	36,26	0,70				7,7	[10]
CaTe	33,0	47,37	0,74			4,6		[10]
	35		0,703				10,8	[14]
SrO	36	27,5	0,815	24,1	0,714	10	13	[23]
SrS	18	44,57	0,815	39,49			11,4	[12]
SrSe	14	49,28	0,813	44,00			10,7	[13]
SrTe	12	60,62	0,828	53,89			11,1	[14]
BaS	6,5		0,917		0,75	16,5	18,2	[17]
	6,5	58,35	0,91	50,37	0,785	12,5	13,7	[16]
BaSe	6						13,9	[19]
BaTe	4,8						13,2	[20]

стей діелектриків, полягає, мабуть, у тому, що, на відміну від металів, на результат мало впливають рівні близькі до рівня Фермі, тобто вершина валентної зони відділена від дна зони провідності забороною зоною, яка не вносить додаткових проблем в обчислення сум по заповненим станам. Не виключено також, що спотворення в зонній структурі в В1- і В2-фазах однаково змінюються з тиском, що вуалює проблему зонних енергій в ТФГ і дозволяє отримувати хороші результати для характеристик фазових переходів В1–В2 в ОХЛЗМ.

Для В1- і В2-структур ОХЛЗМ в даній роботі обчислені (результати представлені в табл. 3): p_{pt} – тиск фазового переходу, a_{pt} – параметр ґратки при фазовому переході (відповідно, V_{pt} – об’єм при фазовому переході), відношення об’ємів при фазовому переході до рівноважного об’єму в В1-структурі V_{pt}/V_0 і стрибки об’ємів при фазовому переході:

$$\Delta V_1 = \frac{V_{pt}^{B1} - V_{pt}^{B2}}{V_0^{B1}},$$

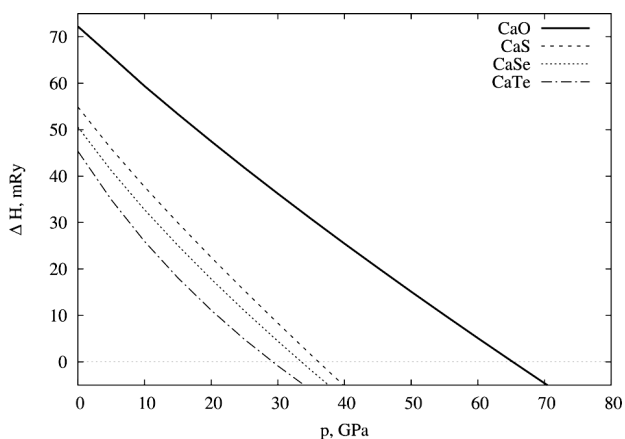


Рис. 1. Різниця ентальпій в оксиді й халькогенідах кальцію в залежності від тиску

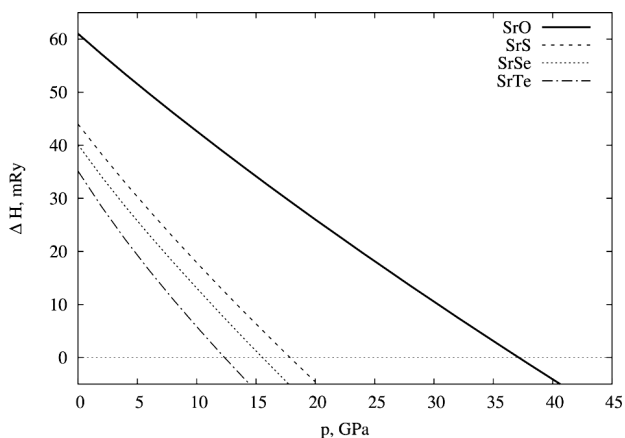


Рис. 2. Різниця ентальпій в оксиді й халькогенідах стронцію в залежності від тиску

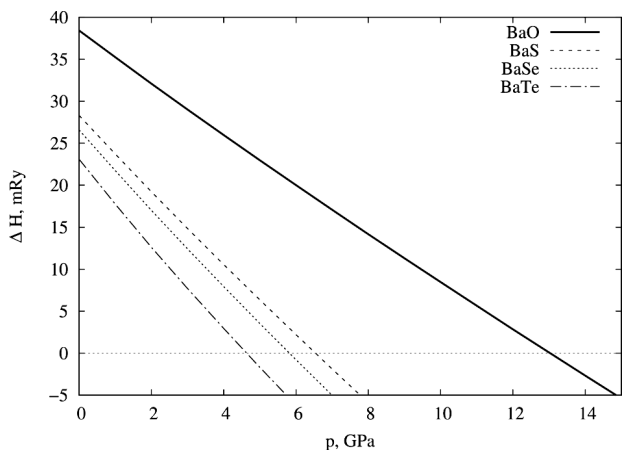


Рис. 3. Різниця ентальпій в оксиді й халькогенідах барію в залежності від тиску

$$\Delta V_2 = \frac{V_{pt}^{B1} - V_{pt}^{B2}}{V_{pt}^{B1}}$$

Слід відзначити, що в табл. 3, а також далі в табл. 7–9, представлені результати розрахунків для гіпотетичного структурного фазового переходу B1–B2 в BaO, який не існує експериментально.

Експериментальні результати наведені в табл. 4. Стрибки об'ємів там, де це було можна обчислювались і перевірялись з інших даних у відповідних роботах. Іноді залишається не до кінця визначеним, яку саме величину автори розуміють під відповідним стрибком об'єму, що може приводити до можливих невідповідностей в табл. 4.

На рис. 1–3 наведені залежності різниці ентальпій від тисків для ОХЛЗМ: рис. 1 – для оксиду CaO і халькогенідів кальцію CaX, рис. 2 – для оксиду SrO і халькогенідів стронцію SrX, рис. 3 – для оксиду BaO і халькогенідів барію BaX.

Порівняння результатів даної роботи з експериментом показує цілком розумну згоду для характеристик фазового переходу B1–B2 в ОХЛЗМ. Наприклад, якщо розглядати тиск фазового переходу p_{pt} , то відхилення часто помітно нижче 10%. Виключеннями є халькогеніди кальцію (CaS, CaSe, CaTe) і SrSe, в яких відхилення становлять 10–12%. Відомі теоретичні роботи мають різну точність і іноді помітні істотні відхилення, однак в більшості випадків результати знаходяться в розумному узгодженні з експериментом.

5. Залежність від тиску розмірів іонів ЛЗМ, кисню і халькогенів в структурах B1 та B2

Сполуки ОХЛЗМ, як і сполуки галогенідів лужних металів, досить добре описуються в рамках іонної моделі. Багато робіт по вивченню властивостей ОХЛЗМ виконані в моделях, що враховують іонний характер цих сполук. Кристалічна ґратка іонних кристалів може бути представлена у вигляді, в якому чергуються за знаком розподіли зарядів, близьких до сферичних, які в найпростішому випадку можна представити у вигляді дотичних куль відповідного радіуса. Такі моделі відомі, починаючи з робіт Васастієрни, Гольдшмідта, Захаріазена, Полінга [24]. Радіуси сфер в них (іонні радіуси) можна знаходити з кристалографічних (експериментальних і розрахункових) даних, а також розглядаючи деякі інші властивості твердих

Таблиця 5. Відстань між найближчими сусідами (в Å) в ОХЛЗМ в структурах В1 (верхнє значення) та В2 (нижнє значення) в залежності від тиску

p , ГПа	CaO	CaS	CaSe	CaTe	SrO	SrS	SrSe	SrTe	BaO	BaS	BaSe	BaTe
0	2,42	2,86	2,98	3,20	2,60	3,03	3,15	3,36	2,73	3,18	3,30	3,51
	2,54	3,02	3,16	3,40	2,72	3,17	3,31	3,54	2,80	3,28	3,42	3,64
4,6325	2,38	2,79	2,90	3,09	2,56	2,95	3,06	3,24	2,68	3,09	3,19	3,37
	2,51	2,95	3,08	3,29	2,68	3,09	3,22	3,42	2,75	3,18	3,30	3,51
5,8165	2,38	2,78	2,89	3,07	2,55	2,93	3,04	3,21	2,67	3,07	3,17	3,34
	2,50	2,94	3,06	3,27	2,67	3,08	3,20	3,40	2,73	3,16	3,28	3,48
6,536	2,37	2,77	2,88	3,06	2,54	2,92	3,03	3,20	2,66	3,06	3,16	3,33
	2,50	2,93	3,05	3,26	2,66	3,07	3,19	3,38	2,73	3,15	3,27	3,46
12,348	2,34	2,71	2,81	2,98	2,50	2,86	2,95	3,11	2,61	2,98	3,08	3,23
	2,46	2,87	2,99	3,18	2,62	3,00	3,11	3,29	2,68	3,07	3,18	3,37
13,026	2,34	2,71	2,80	2,97	2,50	2,85	2,95	3,10	2,61	2,97	3,07	3,22
	2,46	2,87	2,98	3,17	2,62	3,00	3,10	3,28	2,67	3,07	3,18	3,36
15,549	2,33	2,69	2,78	2,94	2,49	2,83	2,92	3,07	2,59	2,95	3,04	3,19
	2,45	2,84	2,96	3,14	2,60	2,97	3,08	3,25	2,65	3,04	3,15	3,32
17,872	2,32	2,67	2,76	2,92	2,47	2,81	2,90	3,05	2,57	2,93	3,02	3,16
	2,44	2,83	2,94	3,12	2,59	2,95	3,05	3,23	2,64	3,02	3,12	3,29
29,190	2,27	2,60	2,68	2,83	2,42	2,73	2,81	2,95	2,51	2,84	2,93	3,06
	2,39	2,75	2,85	3,03	2,54	2,87	2,96	3,13	2,57	2,93	3,03	3,19
33,509	2,26	2,58	2,66	3,80	2,41	2,71	2,79	2,92	2,49	2,82	2,90	3,03
	2,38	2,73	2,83	3,00	2,52	2,85	2,93	3,10	2,55	2,90	3,00	3,15
36,103	2,25	2,57	2,65	2,78	2,40	2,70	2,77	2,90	2,48	2,80	2,88	3,01
	2,37	2,72	2,82	2,99	2,51	2,83	2,92	3,08	2,54	2,88	2,99	3,14
37,146	2,25	2,56	2,64	2,78	2,39	2,69	2,77	2,90	2,48	2,80	2,88	3,00
	2,36	2,71	2,81	2,98	2,51	2,83	2,91	3,07	2,53	2,88	2,98	3,13
65,238	2,18	2,47	2,53	2,65	2,31	2,58	2,65	2,77	2,38	2,68	2,75	2,87
	2,29	2,61	2,69	2,86	2,43	2,71	2,78	2,94	2,43	2,74	2,85	2,99

тіл (електронегативність, поляризуємість, ступінь іонності чи ковалентності). Обробка великих масивів кристалографічних даних, спочатку була реалізована Гольдшмідтом, а потім використовувалась в деяких інших роботах, наприклад, в [25]. Більшість моделей заснована на деякому базовому іонному радіусі $R_{\text{іон}}$ певного іона. Змінення ґратки з тиском приводить до питання про працездатність такої моделі при можливих стисканнях цих іонів при зменшенні елементарної комірки зі збільшенням тиску. По-перше, сферично-симетричні розподіли електронної густини стискаються деформую-

ться все більш відхиляючись від сферичної симетрії. По-друге, і радіус іона, і деформація при стисненні залежать від координації. Тому або приходиться враховувати поправку на координацію, або розглядати значення іонних радіусів в залежності від координації, тобто вводять різні значення іонних радіусів для різних чисел координації.

Фумі і Тосі [26, 27] запропонували розглядати фізично більш обґрунтовані “кристалічні радіуси”, що враховують стиснення іонів у кристалічній ґратці. В моделях, використаних раніше, радіус іона кисню (як і радіуси іонів халькогенів) завищений

Таблиця 6. Радіуси іонів (в Å) ЛЗМ, кисню і халькогенів при $p = 0$ (позначення для іонних радіусів з [24]: P – Pauling, G – Goldschmidt)

Іон	Іонний радіус								Кристалічний радіус					
	Дана робота		[25]		[24]		[28]	[29]	Дана робота		[25]		[30]	
	B1	B2	B1	B2	P	G	експ.	експ.	B1	B2	B1	B2	експ.	теор.
Ca ²⁺	1,02	1,12	1,00	1,12	0,99	1,06	1,08	1,06	1,16	1,26	1,14	1,26	1,32	1,28
Sr ²⁺	1,20	1,30	1,18	1,26	1,13	1,27	1,21	1,15	1,34	1,42	1,32	1,40	1,27	1,42
Ba ²⁺	1,33	1,38	1,35	1,42	1,35	1,43	1,43	1,29	1,47	1,52	1,49	1,56	1,49	1,61
O ²⁻	1,40	1,42	1,40	1,42	1,40	1,32	1,40		1,26	1,28	1,26	1,28		
S ²⁻	1,84	1,90	1,84		1,84	1,74	1,75		1,70	1,75	1,70			
Se ²⁻	1,96	2,04	1,98		1,98	1,91	1,87		1,82	1,90	1,84			
Te ²⁻	2,18	2,28	2,21		2,21	2,11	2,02		2,04	2,12	2,07			

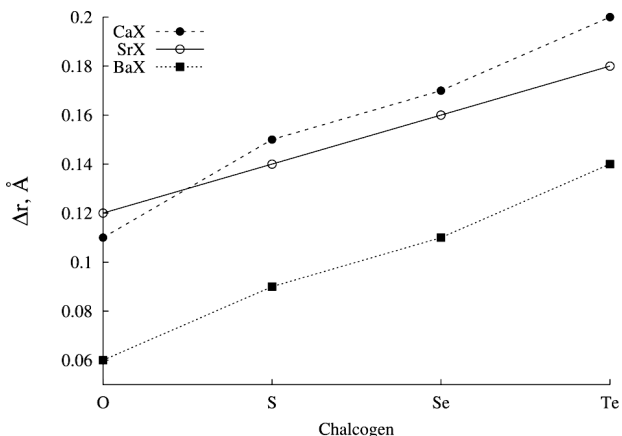


Рис. 4. Змінення іонного радіуса при фазовому переході B1–B2 в ОХЛЗМ

внаслідок використання значення такого самого як для майже вільних іонів. Відповідно, занижувались і радіуси іонів металів. В [26,27] запропоновано врахування відштовхування в борнівській формі, що приводить до розумного скорочення радіусів іонів кисню і халькогенів.

Оскільки з першопринципних розрахунків можна визначити відстані між найближчими сусідами r з достатньою точністю, то можна визначити і радіуси іонів в структурах B1 і B2, нехтуючи деформацією при стисненні, і дослідити їх змінення з тиском.

Вихідними даними, таким чином, є результати розрахунків відстаней до найближчих сусідів r в структурах B1 і B2, які приведені в табл. 5

для тисків від $p = 0$ до тиску фазового переходу p_{pt} в CaO (найбільшого з розглядаємих тисків фазових переходів в ОХЛЗМ). Проміжні значення тисків в цій таблиці відповідають тискам фазових переходів в певному ОХЛЗМ (див. табл. 3). Таким чином, при кожному значенні тиску з табл. 5 відбуваються змінення структури B1–B2 для однієї зі сполук і, відповідно, змінення у відстанях до найближчих сусідів, відповідає цьому переходу. На рис. 4 продемонстровано залежність зміненень відстаней до найближчих сусідів Δr при фазовому переході в рядах CaX, SrX і BaX. Ці залежності з великою точністю лінійні, а для халькогенідів кальцію і стронцію майже співпадають.

В табл. 6, разом з результатами інших авторів, приведені іонні і кристалічні радіуси, одержані в першопринципному підході в даній роботі. Одержані ці значення при двох припущеннях: 1) фіксований радіус іона кисню O²⁻ (як іонний, так і кристалічний) в фазах B1 і B2, згідно з [25], 2) решта радіусів одержані з умови мінімальності суми квадратів відхилень в рядах сполук MeX для ЛЗМ, кисню і халькогенів, відповідно. На рис. 5 і 7 наведені іонні радіуси для ЛЗМ, кисню і халькогенів в залежності від тиску в B1 і B2, на рис. 6 і 8 – кристалічні радіуси іонів для ЛЗМ, кисню і халькогенів в B1 і B2 в залежності від тиску. Перерахунок при збільшенні тиску заснований на припущенні 2 і врахуванні стискаємості іонних радіусів пропорційно їх значенням, у тому числі як для кисню, так і для халькогенів.

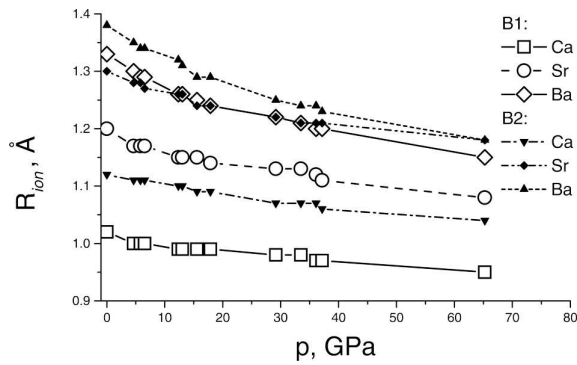


Рис. 5. Іонні радіуси ЛЗМ в залежності від тиску

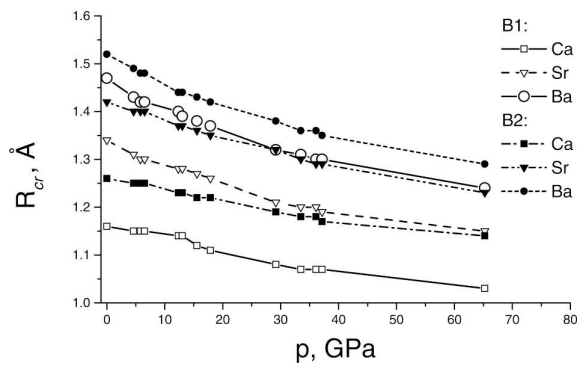


Рис. 6. Кристалічні радіуси ЛЗМ в залежності від тиску

Відношення іонних радіусів катіон/аніон в структурі В1 при нульовому тиску й під тиском фазового переходу, а в структурі В2 під тиском фазового переходу й під тиском металізації приведені в табл. 7. При підвищенні тиску в структурі В1 до тиску фазового переходу це відношення зростає (крім BaO), при фазовому переході до структури В2 воно теж зростає (крім BaTe), а потім при збільшенні тиску до тиску металізації спостерігається різна поведінка в різних сполуках.

6. Міжзонні переходи та заборонені зони в ОХЛЗМ в структурах В1 та В2

Результати розрахунків заборонених зон в ОХЛЗМ для структури В1 приведені в табл. 8. Для структури В1 тут і далі використані позначення точок високої симетрії: Γ (0, 0, 0), X(1, 0, 0), L(0.5, 0.5, 0.5), W(1, 0.5, 0), U(1, 0.25, 0.25), K(0.75, 0.75, 0) в одиницях $2\pi/a$. Значення прямих заборонених зон Γ - Γ , X-X і L-L приведені при $p = 0$ і при $p = p_{pt}$. Також указані мінімальні заборонені зони (min gap) і їх величини, одержані в

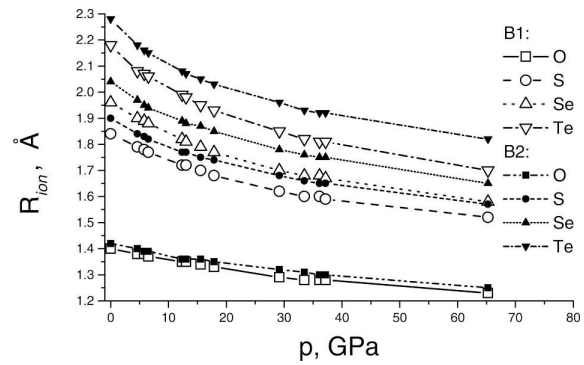


Рис. 7. Іонні радіуси кисню й халькогенів в залежності від тиску

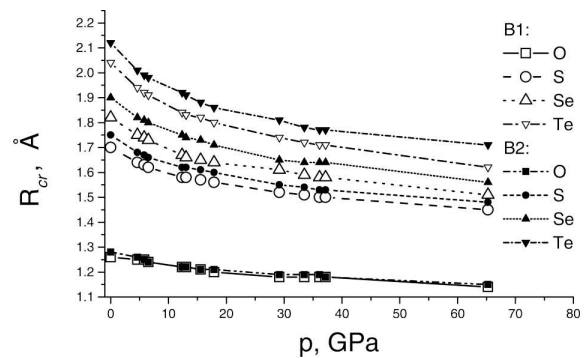


Рис. 8. Кристалічні радіуси кисню й халькогенів в залежності від тиску

Таблиця 7. Відношення іонних радіусів катіон/аніон в структурах В1 та В2 в ОХЛЗМ під тисками: нульовому, фазового переходу p_{pt} і металізації p_{met}

Сполука	В1		В2	
	$p = 0$	$p = p_{pt}$	$p = p_{pt}$	$p = p_{met}$
CaO	0,729	0,744	0,817	0,940
CaS	0,554	0,606	0,649	0,648
CaSe	0,520	0,583	0,608	0,600
CaTe	0,468	0,530	0,546	0,491
SrO	0,857	0,867	0,931	0,910
SrS	0,652	0,679	0,713	0,748
SrSe	0,612	0,643	0,663	0,686
SrTe	0,551	0,578	0,606	0,605
BaO	0,950	0,933	0,963	0,908
BaS	0,723	0,729	0,736	0,742
BaSe	0,679	0,683	0,687	0,705
BaTe	0,610	0,625	0,619	0,633

результаті першопринципних розрахунків зонних структур в рамках ТФГ. Слід враховувати, що ці значення, як відомо, занижуються у порівнянні з експериментальними значеннями.

Мінімальні заборонені зони в більшості випадків відповідають непрямым переходам Γ -X. Виключення становлять: BaO, для якого в усіх розрахунках одержаний прямий перехід X-X, а також SrO в BaS, в яких при p_{pt} мінімальна заборонена зона стає прямою зоною X-X.

Для структури B2 відповідні величини приведені в табл. 9, а саме, обчислені при p_{pt} прямі заборонені зони M-M, Γ - Γ , X-X, мінімальні забороне-

Таблиця 8. Обчислені значення заборонених зон (в eВ) в точках високої симетрії і мінімальної забороненої зони для структури B1 при нульовому тиску і під тиском фазового перетворення в даній сполуці

Сполука	Тиск	Γ - Γ	X-X	L-L	min gap	E_{gap}^{min}
CaO	0	4,6050	4,0308	8,1400	X- Γ	3,6537
	p_{pt}	6,8256	3,5304	10,4395	X- Γ	3,3298
CaS	0	4,1017	3,1860	6,3322	X- Γ	2,3871
	p_{pt}	3,8037	2,2854	7,6795	X- Γ	1,2942
CaSe	0	3,5165	2,9515	5,6503	X- Γ	2,0391
	p_{pt}	3,1597	1,9912	6,9712	X- Γ	0,7534
CaTe	0	2,9658	2,6174	4,7840	X- Γ	1,5539
	p_{pt}	2,2114	1,6667	5,9811	X- Γ	0,0437
SrO	0	3,7665	3,4238	7,4911	X- Γ	3,3187
	p_{pt}	5,7751	2,9112	9,1690	X-X	2,9112
SrS	0	3,5639	2,9791	6,3586	X- Γ	2,5143
	p_{pt}	4,2724	2,3588	7,3882	X- Γ	1,9082
SrSe	0	3,1078	2,7817	10,3691	X- Γ	2,2133
	p_{pt}	3,7509	2,1633	13,0590	X- Γ	1,5449
SrTe	0	2,7099	2,4868	4,8735	X- Γ	1,7669
	p_{pt}	2,9639	1,8947	5,6191	X- Γ	1,0156
BaO	0	4,5844	1,9777	6,6912	X-X	1,9777
	p_{pt}	5,8354	1,3580	7,5384	X-X	1,3580
BaS	0	3,8719	2,3719	6,5038	X- Γ	2,3179
	p_{pt}	4,1403	2,0745	6,9628	X-X	2,0745
BaSe	0	3,4293	2,2320	5,9219	X- Γ	2,0732
	p_{pt}	3,7091	1,9343	6,3477	X- Γ	1,8668
BaTe	0	3,0091	2,0142	5,1011	X- Γ	1,6937
	p_{pt}	3,0381	1,7216	5,4414	X- Γ	1,4395

ні зони (min gap) і їх величини. Мінімальні заборонені зони більш різноманітні для B2-структури ОХЛЗМ, при цьому зустрічаються як прямі переходи M-M і Γ - Γ , так і непрямі Γ -M. Нагадаємо, що для структури B2 маємо відповідні позначення точок високої симетрії: Γ (0, 0, 0), X(1, 0, 0), M(1, 1, 0), R(1, 1, 1) в одиницях π/a .

Результат ТФГ-розрахунку сполуки CaTe в фазі B2 приводить до відсутності забороненої зони при будь-якому тиску, що відповідає металічному стану. Мінімальна заборонена зона зникає ще при від'ємних тисках, тобто при об'ємах, що перевищують рівноважний, при цьому вона є прямою зоною M - M. Фазовий перехід B1 - B2, обчислений при 29,19 ГПа (табл. 3), таким чином, буде також переходом діелектрик-метал. Найменшу E_{gap} демонструють сполуки, у яких мінімальна E_{gap} є прямою зоною M-M, крім CaSe і CaTe, це мабуть також і SrTe. Можливо це найбільш спотворені в даному підході зонні структури. Найбільші E_{gap} обчислені у сполук з прямою зоною Γ - Γ (оксиди ЛЗМ: CaO, SrO, BaO, а також BaS).

Експериментальні результати для фази B1 зібрані в табл. 10. В табл. 11 наведені відомі як експериментальні, так і розрахункові результати для структури B2.

Слід зазначити, що в табл. 11 методи означають способи одержання результатів у відповідних роботах: експ. - експериментальні результати, ТВ LMTO - сильного зв'язку лінійні muffin tin орбіталі, DFT - ТФГ, LDA - наближення локальної густини, GGA - наближення узагальнених градієнтних поправок, APW - приєднані плоскі хвилі, ASW - приєднані сферичні хвилі, GW - GW-наближення, EV - схема Енгеля-Воска, FP-LAPW - повнопотенціальний метод лінійних приєднаних хвиль, FP-PW - повнопотенціальний метод плоских хвиль.

7. Металізація ХЛЗМ під тиском

Першопринципні розрахунки зонної структури в ОХЛЗМ підтверджують металізацію цих сполук при збільшенні тиску. Такий висновок витікає з вивчення залежності величини забороненої зони від тиску. Згадуване заниження цих величин в ТФГ-підході, можливо, приводить також до заниження величини тиску металізації p_{met} . В табл. 9 вказані, одержані в таких розрахунках тиски металізації,

Таблиця 9. Обчислені значення заборонених зон (в еВ) в точках високої симетрії і мінімальної забороненої зони для структури В2 під тиском фазового перетворення в даній сполуці та характеристики металізації ОХЛЗМ

Сполука	М-М	Г-Г	X-X	min gap	$E_{\text{gap}}^{\text{min}}$	met	p_{met} , ГПа	V_{met}/V_0
CaO	4,5444	2,6873	5,0897	Г-М	2,5084	Г-Г	505	0,400
CaS	0,7784	1,2435	2,6433	Г-М	0,3210	Г-М	48,8	0,624
CaSe	-0,0931	0,9072	3,1157	М-М	-0,931	М-М	25,5 < p_{pt}	0,692
CaTe	<0	<0	<0	М-М	<0	М-М	(<0) < p_{pt}	0,925
SrO	4,9342	2,5567	5,0361	Г-Г	2,5567	Г-Г	368	0,415
SrS	1,7795	1,6262	3,9278	Г-М	1,2044	Г-М	69,5	0,547
SrSe	1,0415	1,3485	3,4593	Г-М	0,7562	Г-М	34	0,618
SrTe	0,0061	0,9993	2,7466	М-М	0,0061	М-М	13,5	0,712
BaO	4,8651	1,8691	4,4730	Г-Г	1,8691	Г-Г	129	0,455
BaS	2,6794	1,3804	3,4754	Г-Г	1,3804	Г-Г	44	0,549
BaSe	2,0211	1,1746	3,0522	Г-М	1,1639	Г-Г	35	0,573
BaTe	1,0894	0,9003	2,5427	Г-М	0,6405	Г-М	22	0,611

а також відносний об'єм металізації V_{met}/V_0 (по відношенню до рівноважного в структурі В1) і заборонена зона, яка при цьому зникає.

Слід помітити, що крім CaTe, сполука CaSe також має особливість: обчислені значення $p_{\text{met}} = 25,5$ ГПа і $p_{\text{pt}} = 33,509$ ГПа, тобто при переході В1-В2 також повинен відбуватися перехід діелектрик-метал, згідно з першопринципними розрахунками даної роботи.

Відсутність забороненої зони в CaTe при $p = 0$ в структурі В2, мабуть, вказує на неадекватність першопринципних результатів для даної сполуки, одержаних в рамках цієї роботи.

При металізації сполук CaO і BaSe заборонена зона зазнає змінення, переходячи від непрямої зони до прямої: Г-М \rightarrow Г-Г. В решті ОХЛЗМ мінімальні заборонені зони не змінюються при переході від тиску фазового переходу до тиску металізації. Найбільші значення тисків p_{met} знайдені в оксидах ЛЗМ, у яких заборонена зона є прямою зоною Г-Г.

Результати для характеристик металізації в ОХЛЗМ з інших робіт зібрані в табл. 11. Дуже мало експериментальних робіт розглядають саме фазу В2. Порівняння з результатами експериментальних робіт вказують на дуже низьке значення p_{met} в CaSe, помітне заниження в BaS (де, до того ж, різні експериментальні дані значно відрізняються одне від одного) і в BaSe, а також на добру згоду

Таблиця 10. Експериментальні міжзонні переходи (в еВ), мінімальні заборонені зони і їхні величини (в еВ) в ОХЛЗМ в структурі В1

Сполука	Г-Г	X-X	L-L	min gap	$E_{\text{gap}}^{\text{min}}$	Посилання		
CaO	7,03	7,3	9,5	Г-X	6,79	[31]		
				Г-X	7,03	[32]		
				Г-X	7,08	[33]		
	7,085	7,46	7,16			[34]		
						[35]		
						[36]		
CaS	5,80	5,343		Г-X	4,434	[35]		
				CaSe	4,898	Г-X	3,85	[35]
SrO	5,896	6,28	5,97	Г-Г	5,896	[34]		
					6,08	5,79		[35]
SrS	5,387	4,831		Г-X	4,32	[35]		
SrSe	4,570	4,475		Г-X	3,813	[35]		
BaO	8,3	3,985				[35]		
							3,88	[37]
							4,10	[38]
				BaS	5,229	3,941	Г-X	3,806
					3,88	[37]		
					3,90	[38]		
				BaSe	4,556	3,658	Г-X	3,421
					3,58	[37]		
					3,60	[38]		
				BaTe		3,08	[37]	
					3,10	[38]		

Таблиця 11. Міжзонні переходи (в еВ), мінімальні заборонені зони і їхні величини (в еВ), характеристики металізації в ОХЛЗМ в структурі В2

Сполука	М-М	Г-Г	Х-Х	min gap	$E_{\text{gap}}^{\text{min}}$	p_{met} , ГПа	V_{met} , Å ³	V_{met}/V_0	Метод	Посилання
CaO				М-Г	2,3	480			TB LMTO	[39]
					2,1				LDA + APW	[40]
CaS		1,35 2,06		Г-Г	1,35	85,07		0,602	GGA	[41]
					2,06				GGA-EV	[41]
CaSe					0,97-0,81	>125			експ.	[42]
					0,65				DFT + GW	[42]
					0,79				GGA	[41]
					1,49				GGA-EV	[41]
CaTe	0,007 0,55			М-М	0,00728	54,01 36,03	36,0	0,655 0,690	FP-LAPW	[43]
					0,55				GGA	[41]
									GGA-EV	[41]
									FP-LAPW	[44]
SrO				М-Г	2,4	90			TB LMTO	[39]
									експ.	[12]
SrS						54 69 63,3		0,53 0,59 0,551	TB LMTO	[45]
									FP-LAPW	[46]
									GGA	[47]
									GGA	[48]
SrSe		2,11	3,72	М-Г	1,83	24 41	37,94	0,656 0,600	TB LMTO	[45]
									FP-LAPW	[46]
SrTe						18 14	55,00	0,688 0,712	TB LMTO	[45]
									FP-LAPW	[46]
BaO						100 62,2 >113 47		експ. експ. експ 0,564	експ.	[17]
									експ.	[17]
									експ	[42]
									FP-LAPW	[44]
BaS					1,6-1,35	49,1 1,46 32 32	37,93	0,574 0,574 0,60 0,62	TB LMTO	[49]
									DFT + GW	[50]
									ASW	[51]
									ASW	[51]
BaSe						52 31 31,5 17		0,555 0,625 0,61 0,63	експ.	[52]
									TB LMTO	[49]
									LAPW	[53]
									ASW	[51]
BaTe						17 20 <27 <100 14,1 15,8 19,54 27,55 19,29 40 40		0,66 0,65 >0,62 0,71 0,684 0,67 0,66 0,54 0,55 0,74 0,77	ASW	[51]
									експ.	[20]
									експ.	[54]
									LMTO	[54]
									TB LMTO	[49]
									LAPW	[19]
									FP-LAPW-GGA	[55]
									FP-PW-GGA	[55]
	FP-PW-LDA	[55]								
	ASW	[51]								
	ASW	[51]								

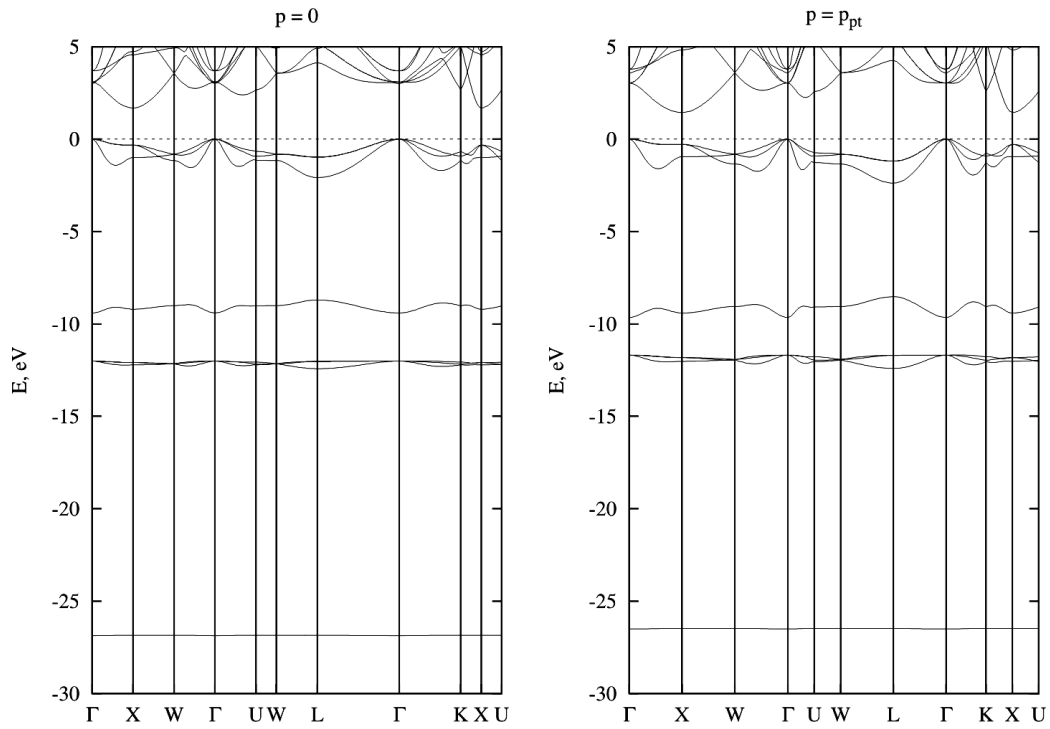


Рис. 9. Зонна структура BaTe в структурі B1

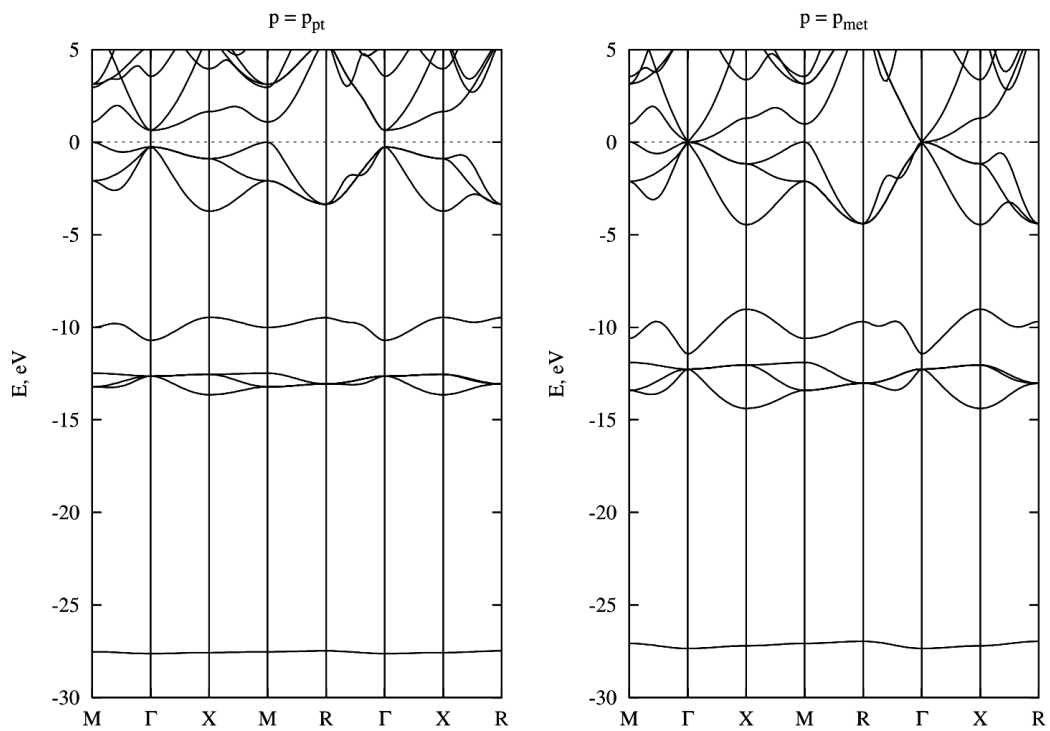


Рис. 10. Зонна структура BaTe в структурі B2

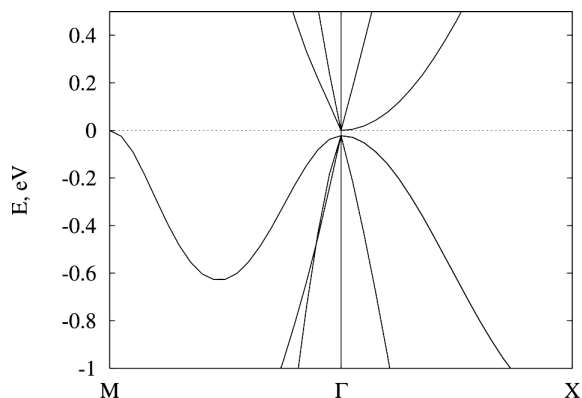


Рис. 11. Фрагмент зонної структури BaTe в структурі B2 під тиском металізації

в BaTe. Відомі експериментальні дані для об'ємів металізації V_{met} добре узгоджуються в BaS, BaSe і BaTe з результатами даної роботи. Іноді нема узгодження з іншими теоретичними роботами, а саме, в CaS, CaSe і CaTe, для яких саме бракує експериментальних даних. В решті сполук результати даної роботи добре узгоджуються з результатами розрахункових робіт інших авторів.

Теоретичні розрахунки можуть помітно розрізнятися в деталях, але давати порівняні з експериментом результати. Як приклад розглянемо результати розрахунків досить добре вивченого експериментально телуриду барію. Розрахунки значень об'ємів і тисків металізації в BaTe співставні між собою і з експериментом. На рис. 9 і 10 наведені зонні структури в фазах B1 і B2, знайдені в рамках даної роботи при різних тисках, які можна порівняти з аналогічними в [49] і [55]. Зонні структури демонструють подібну поведінку при нульовому тиску і тиску фазового переходу, але в роботах [49] і [55] під тиском металізації добре видно, що металізується непрямої перехід Γ -M. З рис. 10 здається, що відбувається металізація при прямому переході Γ - Γ , але на рис. 11 приведено збільшений фрагмент зонної структури під тиском металізації, з якого видно, що металізація відбувається при непрямої переході Γ -M.

8. Висновки

В даній роботі приведені результати першопринципних ТФГ-розрахунків термодинамічних величин ОХЛЗМ в B1- і B2-структурах для представлення

загальної картини застосування цього підходу для опису властивостей ОХЛЗМ під тиском.

1. Сучасні методи розрахунку рівноважних структурних властивостей кристалічних структур з достатньою точністю відтворюють структурні характеристики ОХЛЗМ і дають можливість розрахунку характеристик фазового переходу B1-B2 в ОХЛЗМ, що добре узгоджуються з експериментом.

2. Розраховані міжзонні переходи знижуються в рамках ТФГ, хоча існують методи, як наприклад, наближення Хартрі-Фока, які істотно завищують ці величини. Дані для ОХЛЗМ в структурі B2 малочисельні (мало саме експериментальних даних), що не дозволяє відповідних порівнянь в більшості випадків.

3. Знайдено змінення іонних радіусів атомів як ЛЗМ, так і кисню та халькогенів під тиском в структурах B1 і B2. Відношення іонних радіусів катіон/аніон збільшуються з тиском: спочатку це відбувається до тиску фазового переходу B1-B2, потім безпосередньо при фазовому переході. Поблизу тисків металізації p_{met} така тенденція не спостерігається.

4. Знайдено тиски металізації p_{met} для ОХЛЗМ в структурі B2. У порівнянні з експериментальними даними вони занижені, але узгоджуються з результатами інших теоретичних робіт.

5. В деяких сполуках (CaSe, CaTe) першопринципний розрахунок зонної структури, проведений в рамках цієї роботи, приводить до передчасного зникнення забороненої зони зі значним заниженням тисків металізації.

1. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
2. P. Giannozzi, S. Baroni, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Uniari, R.M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
3. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

4. D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
5. A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
6. A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Erratum: Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **44** 13175 (1991).
7. F. Birch. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300 K. *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
8. H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special-points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
9. P. Richet, H.K. Mao, P.M. Bell. Static compression and equation of state of CaO to 1.35 Mbar. *J. Geophys. Res.* **93**, 15279 (1988).
10. H. Luo, R.G. Green, K. Ghandehari, T. Li, A.L. Ruoff. Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure. *Phys. Rev. B* **50**, 16232 (1994).
11. L.G. Liu, W.A. Bassett. Changes of the crystal structure and the lattice parameter of SrO at high pressure. *J. Geophys. Res.* **78**, 8470 (1973).
12. K. Syassen. Pressure-induced structural transition in SrS. *Phys. Status Solidi A* **91**, 11 (1985).
13. H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff. High-pressure phase transformation and the equation of state of SrSe. *Phys. Rev. B* **49**, 15341 (1994).
14. H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen. High-pressure phase transitions in CaTe and SrTe. *Phys. Rev. B* **32**, 4066 (1985).
15. L.G. Liu, W.A. Bassett. Effect of pressure on the crystal structure and the lattice parameters of BaO. *J. Geophys. Res.* **77**, 4934 (1972).
16. S. Yamaoka, O. Shimomura, H. Nakazawa, O. Fukunaga. Pressure-induced phase transformation in BaS. *Solid State Commun.* **33**, 87 (1980).
17. S.T. Weir, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff. High-pressure phase transitions and the equations of state of BaS and BaO. *Phys. Rev. B* **33**, 4221 (1986).
18. Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda. Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. I. Single crystal growth and infrared reflection spectra due to optical phonons. *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 2247 (1982).
19. T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff. High-pressure phase transition in BaSe. *Phys. Rev. B* **27**, 6502 (1983).
20. T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff. Band-overlap metallization of BaTe. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 489 (1984).
21. J.F. Mammone, H.K. Mao, P.M. Bell. Equations of state of CaO under static pressure conditions. *Geophys. Res. Lett.* **8**, 140 (1981).
22. R. Jeanloz, T.J. Ahrens, H.K. Mao, P.M. Bell. B1-B2 transition in calcium oxide from shock-wave and diamond-cell experiments. *Science* **206**, 829 (1979).
23. Y. Sato, R. Jeanloz. Phase transition in SrO. *J. Geophys. Res. B* **86**, 11773 (1981).
24. L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, 1960).
25. R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
26. F.G. Fumi, M.P. Tosi. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides-I: The Huggins-Mayer and Pauling forms. *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 31 (1964).
27. F.G. Fumi, M.P. Tosi. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides-II: The generalized Huggins-Mayer form. *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
28. I.M. Boswarva. Ionic radii in the alkaline earth chalcogenides. *J. Phys. C* **1**, 582 (1968).
29. S. Israel, R. Saravanan, N. Srivasan, S.K. Mohanlal. An investigation on the bonding in MgO, CaO, SrO and BaO from the MEM electron density distributions. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 879 (2003).
30. G. Vidal-Valat, J.P. Vidal, K. Kurki-Suonio. X-ray study of the atomic charge densities in MgO, CaO, SrO and BaO. *Acta Cryst. A* **34**, 594 (1978).
31. R.C. Whited, W.C. Walker. Exciton and interband spectra of crystalline CaO. *Phys. Rev.* **188**, 1380 (1969).
32. R.C. Whited, W.C. Walker. Exciton spectra of CaO and MgO. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1428 (1969).
33. R.C. Whited, Ch.J. Flaten, W.C. Walker. Exciton thermorefectance of MgO and CaO. *Solid State Commun.* **13**, 1903 (1973).
34. A.S. Rao, R.J. Kearney. Logarithmic derivative reflectance spectra of BaO and SrO. *Phys. Status Solidi B* **95**, 243 (1979).
35. Y. Kaneko, T. Koda. New developments in II-VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors. *J. Cryst. Growth* **86**, 72 (1988).
36. M.A. Bolorizadeh, V.A. Sashin, A.S. Kheifets, M.J. Ford. Electronic band structure of calcium oxide. *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom.* **141**, 27 (2004).
37. R.J. Zollweg. Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulphides, selenides, and tellurides. *Phys. Rev.* **111**, 113 (1958).
38. G.A. Saum, E.B. Hensley. Fundamental optical absorption in the II-VI compounds. *Phys. Rev.* **113**, 1019 (1959).
39. G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan. Electronic and structural properties of alkaline-earth oxides under high pressure. *Phys. Rev. B* **52**, 4 (1995).
40. J. Hama, M. Watanabe. Equation of state and electronic structure of solid CaO under high pressure. *Phys. Lett. A* **115**, 287 (1986).
41. Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa. High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4083 (2005).

42. Ph. Cervantes, Q. Williams, M. Côté, M. Rohlfing, M.L. Cohen, S.G. Louie. Band structures of CsCl-structured BaS and CaSe at high pressure: Implications for metallization pressures of the alkaline earth chalcogenides. *Phys. Rev. B* **58**, 9793 (1998).
43. R. Pandey, Ph. Lepak, J.E. Jaffe. Electronic structure of alkaline-earth selenides. *Phys. Rev. B* **46**, 4976 (1992).
44. R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs. Structural, electronic, elastic and high-pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides: An ab initio study. *Physica B* **371**, 12 (2006).
45. I.B.S. Banu, M. Rajagopalan, B. Palanivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman. Structural and electronic properties of SrS, SrSe, and SrTe under pressure. *J. Low Temp. Phys.* **112**, 211 (1998).
46. R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar. First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure. *Physica B* **339**, 208 (2003).
47. L.-Y. Lu, J.-J. Tan, O.-H. Jia, X.-R. Chen. Transition phase and electronic structure of SrS under pressure from first-principles calculations. *Physica B* **399**, 66 (2007).
48. Ş. Uğur. Theoretical study of the phonon properties of SrS. *Mater. Sci. Eng. B* **162**, 116 (2009).
49. G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan. Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe. *Phys. Rev. B* **50**, 12318 (1994).
50. E.V. Stepanova, V.S. Stepanyuk, M.N. Rogaleva, O.V. Farberovich, A.A. Grigorenko, V.V. Mikhailin. Electronic structure and optical properties of the CaO compound. *Fiz. Tverd. Tela* **30**, 2303 (1988) (in Russian).
51. A.E. Carlsson, J.W. Wilkins. Band-overlap metallization of BaS, BaSe, and BaTe. *Phys. Rev. B* **29**, 5836 (1984).
52. S.T. Weir, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff. Pressure-induced metallization of BaSe. *Phys. Rev. B* **35**, 874 (1987).
53. S.-H. Wei, H. Krakauer. Local-density-functional calculation of the pressure-induced metallization of BaSe and BaTe. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1200 (1985).
54. K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers. Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure. *Phys. Rev. B* **35**, 4052 (1987).
55. H. Akbarzadeh, M. Dadsetani, M. Mehrani. Electronic and structural properties of BaTe *Comp. Mater. Sci.* **17**, 81 (2000).

Одержано 20.05.19

V.V. Pozhivatenko

IONIC CHARACTER, PHASE TRANSITIONS,
AND METALLIZATION IN ALKALINE-EARTH METAL
OXIDES AND CHALCOGENIDES UNDER PRESSURE

S u m m a r y

The structural and thermodynamic properties of the alkaline-earth metal oxides and chalcogenides (AEMOCs) with the cubic structure (CaX, SrX, and BaX, where X = O, S, Se, and Te) and the parameters of the pressure-induced B1–B2 structural phase transitions in them have been calculated from the first principles. The crystalline and ionic radii in the AEMOCs are studied including the dependences of the ionic radii in the B1 and B2 structures on the pressure. The magnitudes of interband transitions and the band gaps in the examined compounds are calculated in the framework of the first-principles approach of the density functional theory and using the method of pseudopotential. The first-principles band calculations are carried out to determine the metallization pressures for the researched compounds.