

Yulu Wan<sup>1</sup>, Cai Cheng<sup>1</sup>, Xu He<sup>2</sup>, Jing Chang<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University,  
Chengdu, China

<sup>2</sup>Chengdu Textile College, Chengdu 611731, China

\*changjing0394@163.com

## Структурні, електронні, механічні та оптичні властивості $\text{LaIn}_3$ під тиском: дослідження та розрахунки з перших принципів

*Системно досліджено структурні, електронні, механічні та оптичні властивості  $\text{LaIn}_3$  під тиском за допомогою розрахунків з перших принципів, заснованих на теорії функціоналу густини. Структурні розрахунки показують, що кубічний  $\text{LaIn}_3$  не має структурного фазового переходу в діапазоні тиску 0–30 ГПа. З розрахованих електронних зонних структур і густини станів встановлено, що  $\text{LaIn}_3$  має металевий характер, а смуги, які перетинають  $E_F$ , походять переважно зі станів  $\text{La-d}$  з деяким внеском зі станів  $\text{In-p}$ . Електропровідність і властивості металу поступово зменшуються зі збільшенням тиску, а перехід електронів ускладнюється. Розраховані пружні властивості вказують на те, що  $\text{LaIn}_3$  має механічну стійкість і чудові механічні властивості в розглянутих діапазонах тиску. Більше того, порівняння двох пружних констант  $C_{11}$  і  $C_{44}$  вказує на те, що  $\text{LaIn}_3$  більш стійкий до одностороннього стиснення, ніж до деформації зсуву, і значення коефіцієнта Пуассона  $\nu$  і  $B/G$  демонструють, що  $\text{LaIn}_3$  зберігає пластичну поведінку під тиском до 30 ГПа. Крім того, досліджено пружну анізотропію  $\text{LaIn}_3$  під тиском. Також було аналітично прогнозовано оптичні властивості та температуру Дебая кубічного  $\text{LaIn}_3$ , що знаходився під тиском.*

**Ключові слова:** перші принципи, електронна структура, пружні властивості, оптичні властивості,  $\text{LaIn}_3$ .

### ВСТУП

Інтерметалічні сполуки  $\text{LaX}_3$  ( $X = \text{Sn}, \text{In}, \text{Ti}$  і  $\text{Pb}$ ) та їх сплави були предметом багатьох експериментальних і теоретичних досліджень завдяки таким цікавим явищам, як утворення магнітних моментів, кристалічне поле та ефект Кондо тощо [1–4]. Усі вони мають надпровідність, а деякі виявляють велику температурно-залежну парамагнітну сприйнятливості  $\chi$  [5], що обумовлено їхньою неповною  $4f$ -оболонкою. Крім того, ці системи також показують, що температура надпровідного переходу  $T_c$  як функція концентрації валентних електронів  $n$  має вигляд  $W$ -подібної кривої [6]. Це порушує емпіричне правило [7], що  $T_c$  неперехідного металу неухильно зростає зі збільшенням валентного електронного числа  $n$  кожного атома, що має велике значення для вивчення структурних змін.

На основі вищезазначених цікавих властивостей, інтерметалічні сполуки  $\text{LaX}_3$  стали предметом багатьох ретельних досліджень [8–10]. У [8] проводили розрахунок поверхні Фермі для  $\text{CeSn}_3$  і  $\text{LaSn}_3$  за допомогою лінійного методу розширеної плоскої хвилі (LAPW). Вимірювання питомої теплоти

LaSn<sub>3</sub> при низькій температурі показує, що питома теплоємність змінюється лінійно залежно від температури [11–13]. Термодинамічні та магнітні властивості LaPb<sub>3</sub> і CePb<sub>3</sub> експериментально визначено в [14]. Виявлено, що LaPb<sub>3</sub> і CePb<sub>3</sub> демонструють аналогічну поведінку при тепловому розширенні при постійному тиску та ізотермічному стисненні. Останнім часом дослідники все більше уваги приділяють властивостям рідкісноземельної сполуки LaIn<sub>3</sub>. У [15] вивчали електронні властивості LaIn<sub>3</sub>, використовуючи лінійний орбітальний метод муфін-олово з апроксимацією атомної сфери. Повідомлено, що основний зв'язуючий стан надпровідника утворюється при взаємодії La *d* і In *p*, і виявлено, що LaIn<sub>3</sub> має металеву природу. Пізніше в [16] розрахували електронні та пружні властивості LaIn<sub>3</sub> під тиском методом повного потенціалу розширеної плоскої хвилі (FP-LAPW) із наближенням локальної густини (LDA). Результати показують, що валентні смуги та зони провідності в основному складаються з орбіт In 5*p* і La 5*d*. Електронні та когезивні властивості LaIn<sub>3</sub> вивчали в [10] із використанням методу посиленої плоскої хвилі (APW). Вони визначили значення параметра електрон-фононного зв'язку ( $\lambda$ ) до 0,11, що набагато нижче його експериментального значення 0,44 [10, 15]. Крім того, температура Дебая LaIn<sub>3</sub> була отримана на рівні 210 К за допомогою специфічних вимірювань тепла, проведених в [17]. Хоча великі зусилля дослідників були зосереджені на сполуці LaIn<sub>3</sub>, є мало робіт, що повідомляють про вплив тиску на фізичні властивості LaIn<sub>3</sub> (наскільки відомо авторам). Більше того, це дослідження є дуже важливим для визначення реакції кристала на зовнішні сили і може дати уявлення про фізичні властивості матеріалу.

У цій роботі систематично вивчено структурні, електронні, пружні та оптичні властивості сполуки LaIn<sub>3</sub> під тиском. Механічні властивості сполуки оцінювали з використанням розрахункових значень пружних констант. Також повідомлено про зміну пружних констант та модулів пружності зі збільшенням тиску від 0 до 30 ГПа.

### ДЕТАЛІ ОБЧИСЛЮВАНЬ

Фізичні властивості кубічного LaIn<sub>3</sub> при різних тисках досліджували за допомогою Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [18, 19] на основі теорії функціонала густини (DFT). Як метод LDA [20], так і наближення узагальненого градієнта (GGA) з модифікованим функціоналом Perdew-Burke-Ernzerhof (PBESOL) [21] застосовують для опису основних властивостей LaIn<sub>3</sub>. Стани La:5*d*<sup>1</sup>6*s*<sup>2</sup>, In:5*s*<sup>2</sup>5*p*<sup>1</sup> трактували як валентні стани. Інтегрування над зоною Бріллюена замінюється дискретним підсумовуванням спеціальної точки *k* у відповідності зі схемою Монкхорста-Пака (Monkhorst-Pack) [22]. Згідно з результатами збіжностей (рис. 1), енергія відсічення плоскої хвилі вважається рівною 660 еВ, а інтеграл точки *k* встановлюють в зону Бріллюена 11×11×11. Ці параметри гарантують загальну збіжність енергії 2,0×10<sup>-5</sup> еВ/атом, максимальну силу 0,05 еВ/Å, максимальне напруження 0,1 ГПа і максимальне зміщення 0,002 Å. Пружні константи, механічні та електронні властивості обговорюються на основі оптимізованих параметрів решітки методами GGA. Модуль пружності, коефіцієнт Пуассона та коефіцієнти анізотропії також отримують із наближення Фойгта-Ройсса-Хілла [23].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

#### Структурні властивості під тиском

У цій роботі сполуки LaIn<sub>3</sub> з простою кубічною кристалічною структурою типу AuCu<sub>3</sub> належать до просторової групи *Pm3m*. Структура LaIn<sub>3</sub> склада-

ється з однієї молекули з чотирма атомами на одиницю комірки, з одним атомом La, розташованим в  $1a$  (0, 0, 0) і трьома атомами In в  $2b$  (1/2, 1/2, 0). Отже, структурна інформація повністю визначається параметром решітки  $a$ . Об'ємні модулі  $B$  було отримано в [24] через визначення загальної енергії як функції параметра решітки. Параметр решітки  $a$  та об'ємні модулі  $B$ , а також деякі теоретичні та доступні експериментальні результати наведено в таблиці. З таблиці видно, що LDA та GGA занижують і завищують параметри решітки відповідно, а також GGA набагато ближче до наявних експериментальних [25] та теоретичних результатів [10, 15]. Тому, наступні розрахунки виконували методом GGA/PBESOL, який, як було доведено, забезпечує хороші результати для твердих речовин високої густини [26]. Дані про об'єм енергії  $E(V)$  можна отримати, розраховавши перші принципи при 0 К та 0 ГПа. На рис. 2 представлено криву  $E(V)$ , яка показує взаємозв'язок між рівноважним об'ємом та мінімальною енергією методом LDA та GGA.

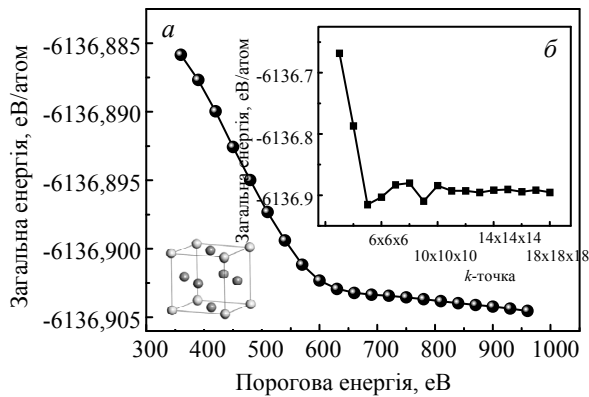


Рис. 1. Збіжності загальної енергії кубічного LaIn<sub>3</sub> з різними обчислювальними параметрами: загальна енергія в залежності від порогової енергії для точки  $k$   $11 \times 11 \times 11$  (а) і за порогової енергії 660 eV для різних точок  $k$  (б).

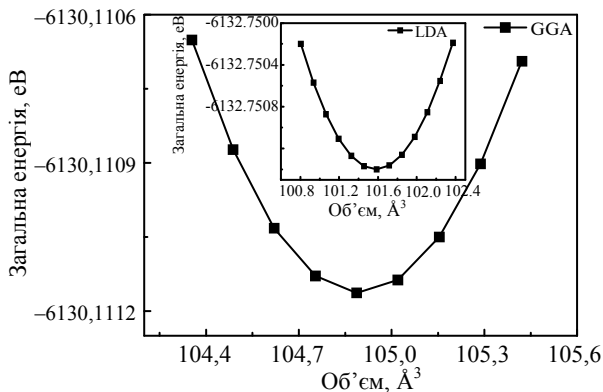


Рис. 2. Загальна енергія в залежності від об'єму решітки LaIn<sub>3</sub>.

Об'єм і густину LaIn<sub>3</sub> (за методом GGA) як функції тиску представлено на рис. 3. Видно, що структурного фазового переходу в діапазоні тиску 0–30 ГПа немає, об'єм зменшується, а густина зростає із тиском до 30 ГПа. Враховуючи, що матеріали стискаються, відстань між атомами зменшується зі збільшенням тиску, зменшуючи об'єм та збільшуючи густину. Нелінійним

згладжуванням отримано залежність тиску між об'ємом елементарної комірки  $V(\text{Å}^3)$  і густиною:

$$V = -0,002P^3 + 0,0243P^2 - 1,4098P + 104,69; \quad (1)$$

$$\rho = -5e - 6x^3 + 0,0004x^2 - 0,0175x + 3,3348. \quad (2)$$

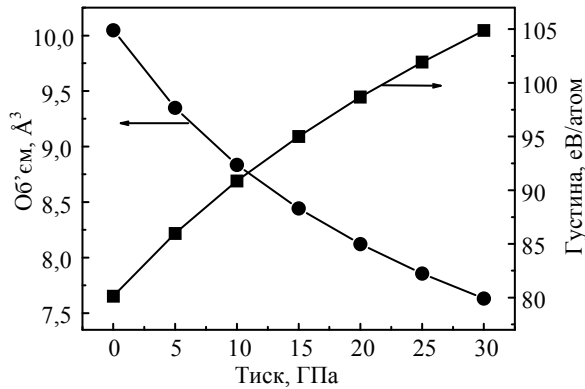


Рис. 3. Об'єм і густина  $\text{LaIn}_3$  як функція тиску.

### Електронні властивості $\text{LaIn}_3$ , що знаходиться під тиском

Структура енергетичних зон і густина станів (DOS) важливі для опису електронних структур кристалів. Тут, на основі оптимізованої рівноважної кристалічної структури GGA/PBESOL при різних тисках, структура енергетичної зони і розрахунок DOS проводили уздовж напрямку високої симетрії зони Бріллюена. Слід зазначити, що автори не брали до уваги спин-орбітальну взаємодію. Розраховану структуру енергетичної зони й DOS представлено на рис. 4 і 5 відповідно. З рис. 4 чітко видно, що криві енергетичних зон проходять через енергію Фермі, що вказує на те, що  $\text{LaIn}_3$  є металом. На рис. 5, щоб більш чітко представити електронні властивості, побудовано лише графік парціальної густини станів (PDOS) в діапазоні від  $-10$  до  $6$  еВ при  $0$  ГПа та  $0$  К, де рівень Фермі приймали як джерело енергії. На рис. 5 видно, що PDOS, по суті, переважають  $\text{La-}5d$ - та  $\text{In } 5p$ -стани на енергетичному рівні Фермі, а зони через  $E_F$  походять переважно з  $\text{La-}d$ -станів і частково з  $\text{In-}p$ -станів. Крім того, у найвищих валентних зонах, по суті, переважають  $\text{La-}5d$  і  $\text{In } 5p$ -стани, а найнижча зона провідності складається переважно з  $\text{La-}5d$ - і  $4f$ -станів, гібридизованих з  $\text{In } 5p$ -станами, з незначною присутністю  $\text{La-}6s$ - та  $\text{In } 5s$ -станів, які менш значущі порівняно з  $\text{La-}d$ - та  $\text{In } p$ -станами. Інший кластер зон провідності над рівнем енергії Фермі в основному утворений  $\text{La } 4f$ - і  $5d$ -стани. Поява максимального піку  $\text{La-}4f$ -стану вказує на те, що  $f$ -стан є дуже локалізованим у сполуці  $\text{LaIn}_3$ .

На рис. 6 представлено загальну густина станів (DOS)  $\text{LaIn}_3$  при різному тиску. Металевий характер  $\text{LaIn}_3$  добре видно з кінцевого DOS на рівні Фермі, що узгоджується з отриманим структурним результатом зони. Згідно з теорією фазового переходу Ландау [27], об'єм комірки зменшується зі збільшенням тиску, що приводить до розширення валентної зони й зони провідності. Як видно на рис. 6, загальні зонні профілі дуже схожі під тиском, але валентна й провідна зони мають тенденцію до зсуву нижчої та вищої енергії відповідно, що означає, що електрони стають активними, електропровідність поступово зменшується, і перехід електрона ускладнюється, що призводить до зменшення властивостей металу під тиском. У діапазоні тиску від  $0$  до  $30$  ГПа, вершини DOS спадають і трохи розсіюються з подальшим збільшен-

ням тиску. Це свідчить про те, що електронна локалізація зменшується в  $\text{LaIn}_3$  плавно під гідростатичним тиском. Ці результати показують, що достатній тиск може призвести до утворення електронів делокалізації, і це явище делокалізації є неминучим результатом системи для підтримки більш стабільної структури. Крім того, долина рівня Фермі є найвизначнішою особливістю DOS і вважається псевдощільною. Значна псевдощільина демонструє сильні ковалентні зони та фазову стабільність.

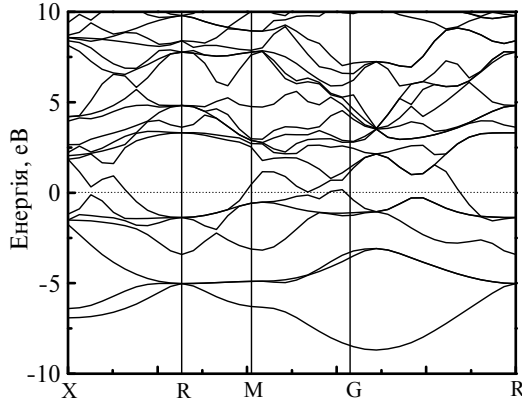


Рис. 4. Зонна структура  $\text{LaIn}_3$  при 0 ГПа і 0 К.

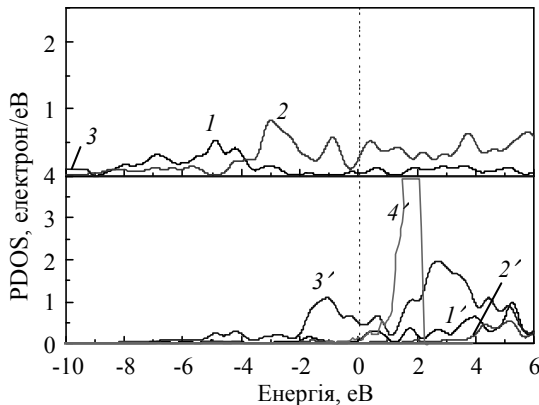


Рис. 5. Часткова густина станів  $\text{LaIn}_3$  при 0 ГПа і 0 К: In-s (1), In-p (2), In-d (3); La-s (1'), La-p (2'), La-d (3'), La-f (4').

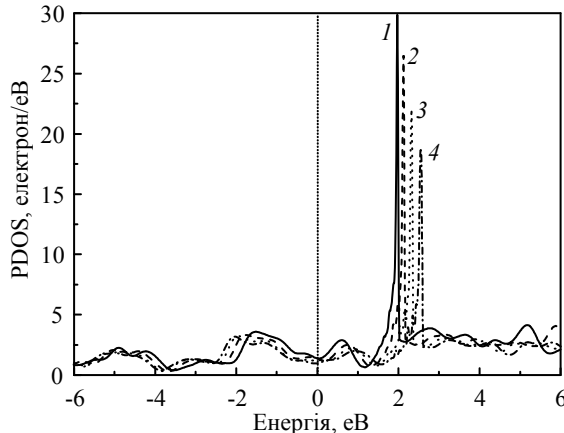


Рис. 6. Загальна густина станів для  $\text{LaIn}_3$  при різних тисках: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) ГПа.

## Механічні властивості $\text{LaIn}_3$ , що знаходиться під тиском

Для дослідження механічних властивостей  $\text{LaIn}_3$  під тиском необхідно знати його пружні константи під дією зовнішньої сили. Симетрія кубічної решітки спрощує 21 пружну константу до трьох незалежних пружних констант, а саме  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ . Розраховані результати, а також інші теоретичні результати, зведено в табл. 1, де видно, що існує невелике відхилення від результатів [12, 28]. Невідповідність пружних констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  та  $C_{44}$  становить 15, 6 і 3 % для LDA та 25, 33 і 8 % для GGA відповідно. Це пов'язано, головним чином, з наближенням обмінно-кореляційної залежності та псевдопотенціалом, який використовується в розрахунках. Крім того, результати LDA мають кращу відповідність з попередніми даними порівняно з GGA для порівняння,

### Розраховані константа решітки $a$ , об'ємний модуль $B$ і температура Дебаю $\theta_D$ для $\text{LaIn}_3$ разом із наявними теоретичними та експериментальними результатами

Показники	Теоретичні результати авторів даної роботи		Експериментальні результати	Теоретичні результати інших авторів			
	LDA	GGA		[35]	[12]	[21]	[22]
$a_0$ , Å	4,666	4,716	4,739	4,743	4,925	4,7	4,743
$B_0$ , ГПа	63,5	57,9		50,4	73	59	50
$C_{11}$	102,5	94,4		81,9			81,9
$C_{12}$	44	31		33			32,9
$C_{44}$	32,4	31		30			29,9
$B$ , ГПа	63,5	57,9					50
$G$ , ГПа	31,1	29,4					27,6
$E$ , ГПа	80,	75,4					69,8
$\theta_D$ , К	224	218	194				

Відповідно до критеріїв механічної стійкості кубічний кристал можна визначити за такими обмеженнями [29]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0. \quad (3)$$

На рис. 7 показано пружні константи  $\text{LaIn}_3$  при збільшені прикладеного тиску від 0 до 30 ГПа, видно, що майже всі три пружні константи лінійно зростають із тиском, при цьому сполука є механічно стабільною, оскільки всі критерії стабільності дотримані. Більше того, варто зауважити, що значення  $C_{11}$  значно вище за значення  $C_{44}$ , що вказує на те, що  $\text{LaIn}_3$  має сильніший опір односторонньому стисканню, ніж деформації зсуву.

Об'ємний модуль  $B$ , модуль зсуву  $G$  і модуль Юнга  $E$  отримують із розрахункових констант пружності наступним чином [29]:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}; \quad (4)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}; \quad (5)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}; \quad (6)$$

$$E = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}. \quad (7)$$

Розраховані при відсутності тиску значення  $B$ ,  $G$  і  $E$  для  $\text{LaIn}_3$  разом із контрольними значеннями наведено в табл. 1, де видно, що розраховані  $B$ ,  $G$  і  $E$  на 15,8, 6,1 та 7,4 % відповідно, перевищують значення, наведені в [28]. Також вивчено зміну модуля пружності під тиском. Залежність від тиску цих модулів пружності як функції тиску представлено на рис. 8. На жаль, літературних даних для порівняння з прогнозованими авторами результатами немає. Наскільки відомо авторам, це перша теоретична робота з дослідження властивостей цієї сполуки під високим тиском, тому отримані результати можуть бути прогнозом для подальшого дослідження.

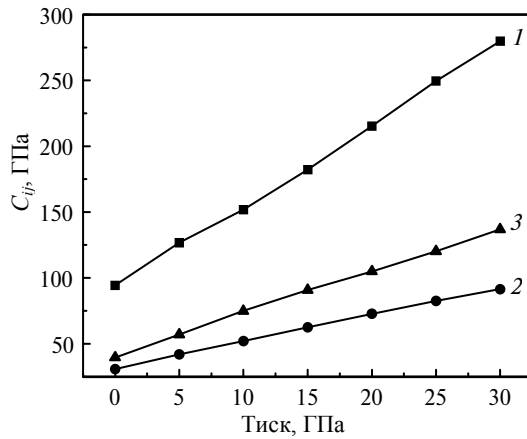


Рис. 7. Пружні константи  $\text{LaIn}_3$  як функція тиску:  $C_{11}$  (1),  $C_{44}$  (2),  $C_{12}$  (3).

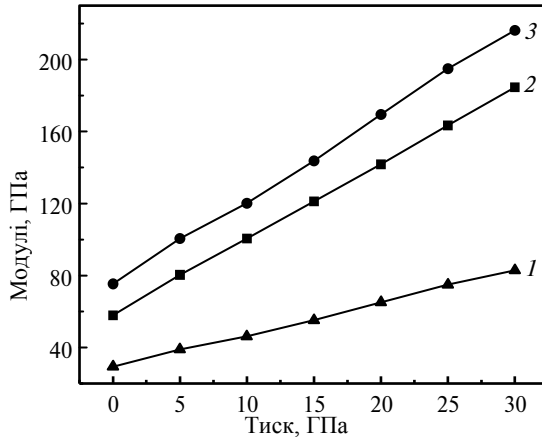


Рис. 8. Модулі пружності  $\text{LaIn}_3$  як функція тиску:  $G$  (1),  $B$  (2),  $E$  (3).

Коефіцієнт анізотропії  $A$ , який сильно корелює з наявністю мікротріщин у матеріалах, може бути виражений наступним чином [30, 31]:

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}). \quad (8)$$

Коефіцієнт  $A$  ізотропних матеріалів дорівнює одиниці, відповідно відхилення від одиниці є мірою ступеня анізотропії пружності системи. Розрахований коефіцієнт анізотропії  $A$   $\text{LaIn}_3$  під тиском наведено на рис. 9. Результати показали, що коефіцієнт  $A$  завжди був меншим одиниці, що відповідає анізотропії сполуки, але зі збільшенням зовнішнього тиску анізотропію можна зменшити.

Авторами було зроблено аналіз пластичної та крихкої поведінки  $\text{LaIn}_3$ . Для кубічної системи коефіцієнт П'ю ( $B/G$ ) і коефіцієнт Пуассона  $\nu$  дають важливу інформацію про крихкі й тверді речовини [32]. Тверда речовина є пластичною, якщо співвідношення  $B/G$  більше 1,75, в іншому випадку, тверда речовина є крихкою. Коефіцієнт Пуассона пластичного матеріалу перевищує 0,26. Результати, що наведено на рис. 10, показують, що зі збільшенням тиску отримані значення  $B/G$  та коефіцієнта Пуассона мають тенденцію до збільшення, вказуючи на те, що зовнішні тиски сприяють поліпшенню пластичності матеріалів. Значення  $\nu$  для ковалентних матеріалів невелике ( $\nu = 0,1$ ), а типове значення  $\nu$  для іонних і металевих матеріалів становить 0,25 і 0,33 відповідно [33]. Значення  $\nu$  для сполук  $\text{LaIn}_3$  становить  $\sim 0,1$ .

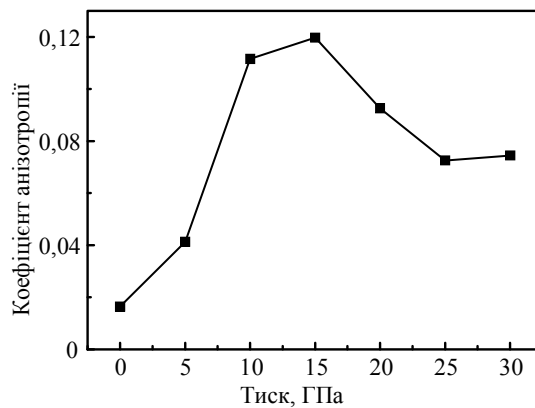


Рис. 9. Коефіцієнт анізотропії  $\text{LaIn}_3$  як функція тиску.

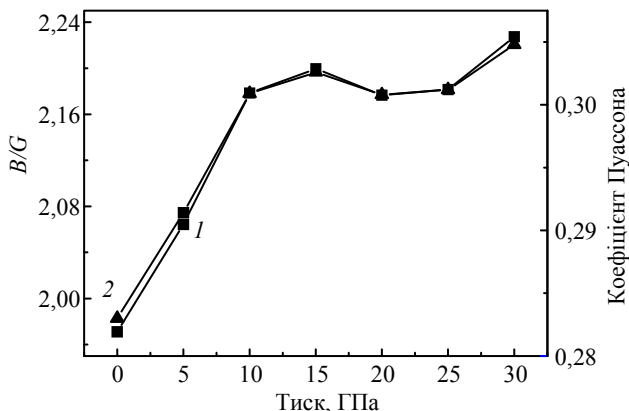


Рис. 10. Коефіцієнти П'ю (1) і Пуассона (2) для  $\text{LaIn}_3$  як функція тиску.

Твердість  $H$  матеріалів є важливим механічним параметром. Твердість за Віккерсом  $H_v$ , розраховували за емпіричною моделлю модуля пружності та твердості за Віккерсом [34]:



$$H_v = 2(K^2G)^{0,585} - 3 ; \quad (9)$$

$$K = G/B . \quad (10)$$

Вплив прикладеного тиску на зміну твердості за Віккерсом сполуки  $\text{LaIn}_3$  показано на рис. 11:  $H_v$  збільшується зі збільшенням зовнішнього тиску, що вказує на те, що прикладений тиск може поліпшити твердість сполуки  $\text{LaIn}_3$ .

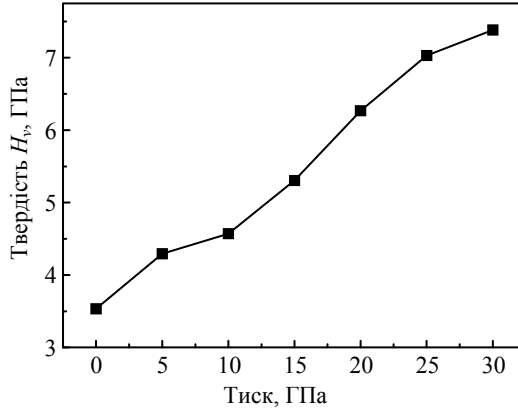


Рис. 11. Розрахована залежність твердості від тиску для кубічного  $\text{LaIn}_3$ .

Температура Дебая ( $\theta_D$ ) є важливим термодинамічним параметром, який відображає термодинамічні властивості і пов'язаний з багатьма фізичними властивостями твердих речовин, такими як швидкість звуку, питома теплоємність і коефіцієнт теплового розширення. Існує багато способів розрахувати  $\theta_D$ . Як правило, метод оцінки  $\theta_D$  засновано на визначенні пружних констант і середніх швидкостей хвилі, поперечної та поздовжньої швидкостей пружної хвилі. Для подальшого розуміння термодинамічної поведінки і стійкості решітки при різних зовнішніх тисках необхідно розрахувати значення  $\theta_D$  у великому діапазоні тиску та знати, як вони змінюються. Взагалі кажучи, температура Дебая, розрахована за константою пружності, така ж, як і температура, розрахована за методом низькотемпературної теплоємності [23].  $\theta_D$  сполуки  $\text{LaIn}_3$  можна розрахувати, використовуючи середню швидкість звуку  $v_m$  за наступним рівнянням [35]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_{Ap}}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m , \quad (11)$$

де  $\hbar$  – постійна Планка;  $k$  – постійна Больцмана;  $n$  – число атомів в одиниці комірки;  $N_A$  – число Авогадро;  $M$  – молекулярна маса;  $\rho$  – густина;  $v_m$  – середня швидкість. Середню швидкість звуку  $v_m$  можна розрахувати через поздовжню ( $v_l$ ) і поперечну ( $v_t$ ) швидкості пружної хвилі як [35]

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} , \quad (12)$$

де  $v_t$  і  $v_l$  можна визначити за таким рівнянням Нав'є [36]:

$$v_l = \sqrt{\frac{G}{\rho}} , \quad (13)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}}. \quad (14)$$

Слід зазначити, що такі прогнози базуються на тому, що поздовжній напрямком тетрагональних систем паралельний осі  $z$ . Температура Дебая відображає температуру плавлення матеріалу. Загалом, температура Дебая позитивно корелює з температурою плавлення. Розрахована температура Дебая  $\text{LaIn}_3$  становить 218 К при 0 ГПа, що наближається до експериментальних значень (194 К) [37]. Температуру Дебая  $\text{LaIn}_3$  було розраховано для різних значень тиску. Зв'язок між температурою Дебая і тиском для  $\text{LaIn}_3$  показано на рис. 12. Зі збільшенням тиску температура Дебая значно зростає, що вказує на те, що  $\text{LaIn}_3$  має термодинамічну стабільність. На жаль, в даний час не можна порівняти значення експериментальної та теоретичної температури Дебая під високим тиском, тому дані результати можуть бути основою для подальших досліджень.

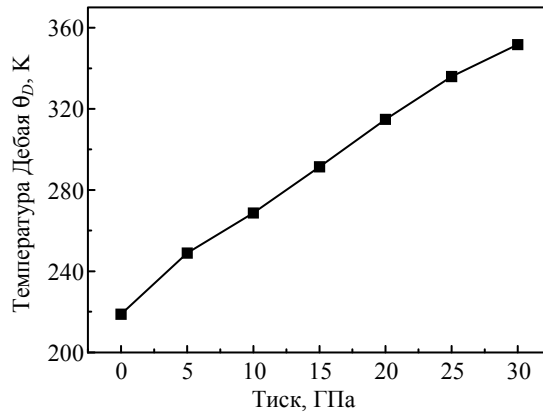


Рис. 12. Температура Дебая  $\text{LaIn}_3$  при різному тиску.

### Оптичні властивості $\text{LaIn}_3$ , що знаходиться під тиском

Складна діелектрична функція  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)$  містить дійсну  $\epsilon_1(\omega)$  та уявну  $\epsilon_2(\omega)$  частини. Уявну частину діелектричної функції  $\epsilon_2(\omega)$  обчислювали, використовуючи вираз, наведений у [38]. Дійсну частину  $\epsilon_1(\omega)$  діелектричної функції можна отримати з уявної частини за допомогою співвідношення Крамера-Кроніга. Дійсну та уявну частини діелектричної функції можна використовувати для обчислення показників заломлення, відбивної здатності та спектрів втрат енергії електронів, використовуючи вирази, наведені в [39]. Уявну частину частотно-залежної діелектричної функції утворює декартовий тензор  $3 \times 3 \epsilon_{\alpha\beta}$ , який наведено у формулі [40]

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2W_k \sigma(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \langle u_{ck} + e_{\alpha q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+e_{\beta q}} + e_{\alpha q} | u_{vk} \rangle^*, \quad (15)$$

де індекси  $c$  та  $v$  представляють відповідно стан провідності та валентної зони;  $K$  – вектор зворотної решітки;  $\omega$  – частота падаючого фотона;  $u_{ck}$  – періодична частина комірки;  $\Omega$  – об'єм примітивної комірки;  $W_k$  – вага  $k$ -точки. Враховуючи систему деградації спіна, фактор 2 вводять перед зважуванням. Це одиничні вектори  $e_\alpha$  в декартових координатах.

Тоді дійсну частину  $\varepsilon_1(\omega)$  частотно-залежної діелектричної функції можна отримати таким чином [40]:

$$\operatorname{Re} \varepsilon^{(\text{inter})}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \operatorname{Im} \varepsilon(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'; \quad (16)$$

$$\operatorname{Re} \varepsilon^{(\text{intra})}(\omega) = 1 - \frac{\Gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \quad (17)$$

де  $p$  – головне значення інтеграла. На рис. 13 показано уявну частину діелектричної функції на високих частотах і всі можливі переходи, пропорційні коефіцієнту поглинання.

Якщо відомі  $\varepsilon_1(\omega)$  та  $\varepsilon_2(\omega)$ , то функцію втрат енергії електронів  $L(\omega)$ , функцію поглинання  $I(\omega)$ , відбивну функцію  $R(\omega)$  [41], функцію заломлення  $n(\omega)$  і коефіцієнт затухання  $k(\omega)$  отримують наступним чином [42]:

$$L(\omega) = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)] \quad (18)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (20)$$

$$n(\omega) = \left( 1 / \sqrt{2} \right) \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

$$k(\omega) = I(\omega) / 2\omega = 1 / \sqrt{2} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Для дослідження оптичних властивостей  $\text{LaIn}_3$  розраховали дійсну  $\varepsilon_1(\omega)$  і  $\varepsilon_2(\omega)$  уявну частину діелектричної функції  $\text{LaIn}_3$  (рис. 13). Бачимо, що форми ліній  $\varepsilon_1(\omega)$  і  $\varepsilon_2(\omega)$  практично не змінюються, оскільки їхній початок в  $K$ -просторі залишається незмінним під тиском. Піки  $\varepsilon_1(\omega)$  і  $\varepsilon_2(\omega)$  з'являються в низькоенергетичній ( $< 2,5$  eV) області під тиском, що обумовлено внутрішньозонними переходами. Згодом відбувається різкий спад, найвищий пік уявної кривої частини зменшується під тиском. У зоні високих ( $> 10$  eV) енергій значення уявної частини дуже малі, а діелектрична функція змінюється дуже мало. Незважаючи на те, що положення цих піків зміщуються до більшої енергії під тиском, вони все ще мають той самий тип, що і при відсутності тиску.

Виходячи з наведеного вище рівняння, оптичні спектри включають функцію втрат енергії електронів  $L(\omega)$ , функцію поглинання  $I(\omega)$ , відбивну функцію  $R(\omega)$ , функцію заломлення  $n(\omega)$  і коефіцієнт затухання  $k(\omega)$ , розраховані для діапазону енергій від 0 до 20 eV при зміні тиску в діапазоні від 0 до 30 ГПа (рис. 14). Функція втрат (див. рис. 14, а) демонструє елементарне збудження, таке як плазмони. Як видно, основні процеси, пов'язані з плазмонами, для  $\text{LaIn}_3$  відбуваються в межах 11,08 eV при тиску навколишнього середовища. Коли тиск діє, існуючий широкий пік змінюється на новий пік, переходячи на вищий рівень енергії, тоді як наступний пік починає зменшуватися. Новий пік, пов'язаний з плазмонами, змінюється зі збільшенням тиску і знаходиться на рівні 12,54 eV за тиску 30 ГПа. Відбивна здатність згаданих фаз сполуки  $\text{LaIn}_3$ , в залежності від енергії падаючого фотона при різних тисках, показана на рис. 14, б. При нульовій енергії всі коефіцієнти відбиття, значення яких близькі до 0,45, майже не залежать від тиску, що означає металеву поведінку. В діапазоні енергій від 5 до 7,5 eV найвищі значення піків

пов'язані з позитивними тисками і зростають зі збільшенням тиску, але ця тенденція змінюється при зміні енергії від 7,5 до 12,5 еВ. На рис. 14, *в* наведено показник заломлення згаданих фаз  $\text{LaIn}_3$ . Очевидно, що найвищий пік заломлення кожної фази пов'язаний з негативним тиском і має місце в діапазоні від 1 до 2 еВ. Для більш високого тиску ці піки, як правило, мають вищі енергії, але з висотою знижуються. На рис. 14, *г*, зображено коефіцієнти затування  $K(\omega)$   $\text{LaIn}_3$  для різних тисків. Очевидно, що найвищі піки  $K(\omega)$  відносяться до негативного тиску і знаходяться в діапазоні енергій від 3 до 4 еВ, а їх висота зменшується зі збільшенням тиску. На рис. 14, *д* основний край поглинання при різних тисках починається від  $\sim 0,5$  до 1 еВ для  $\text{LaIn}_3$ , що відповідає прямому переходу. Перший пік у спектрі поглинання знаходиться в діапазоні енергій від 2 до 3 еВ, а його висота зменшується зі збільшенням тиску.

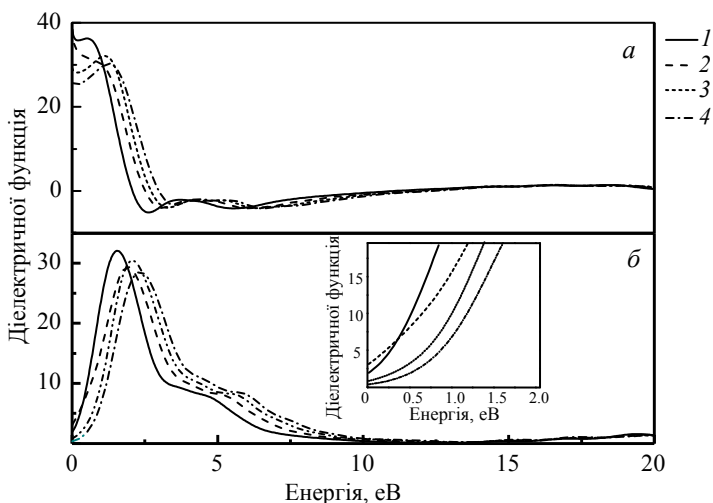


Рис. 13. Дійсна (*а*) та уявна (*б*) частини діелектричної функції для  $\text{LaIn}_3$  при різному тиску: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) ГПа.

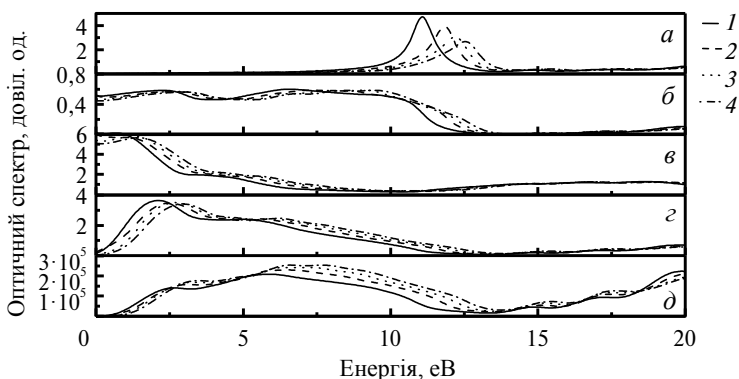


Рис. 14. Розрахункові оптичні спектри для сполук  $\text{LaIn}_3$ : *а* – функція втрат енергії  $L(\omega)$ ; *б* – відбивна функція  $R(\omega)$ ; *в* – функція заломлення  $n(\omega)$ ; *г* – коефіцієнт затування  $k(\omega)$ ; *д* – функція поглинання  $I(\omega)$ ; 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) ГПа.

## ВИСНОВКИ

Розрахунки з перших принципів для дослідження структурних, електронних, механічних та оптичних властивостей  $\text{LaIn}_3$  при зміні тиску від 0 до

30 ГПа дозволили отримати такі властивості основного стану, як константа решітки, об'ємний модуль і пружні константи, що чудово узгоджуються з наявними експериментальними та іншими теоретичними результатами. Структурні розрахунки показують, що  $\text{LaIn}_3$  не має структурного фазового переходу до 30 ГПа.

Аналіз розрахунку електронної структури показує, що  $\text{LaIn}_3$  має металеву поведінку, а також низький рівень DOS при енергії Фермі свідчить про структурну стабільність  $\text{LaIn}_3$ . Отриманий PDOS виявив, що область валентного зв'язку в основному походить від гібридизації між  $\text{La-d}$  та  $\text{In-p}$  станами. Зі збільшенням тиску ширина щілини збільшується, а піки валентної зони і зони провідності зменшуються, а це означає, що електропровідність поступово зменшується.

Розрахунок пружних властивостей вказує на те, що пружні константи сильно залежать від тиску, а структура зберігає механічну стійкість і пластичність під тиском до 30 ГПа.

Результати дослідження пружної анізотропії показують, що  $\text{LaIn}_3$  є анізотропічною сполукою, і анізотропія покращується, коли прикладений тиск збільшується від 0 до 30 ГПа. В роботі також було вперше передбачено зміну оптичних властивостей  $\text{LaIn}_3$  під тиском.

## ПОДЯКА

Ця робота підтримана Національним фондом природничих наук Китаю (гранти № 11304211 та 11504304), Планом побудови науково-дослідної інноваційної групи університетів провінції Сичуань (№ 12TD008), відкритим проектом Державної ключової лабораторної бази зі створення неметалевих композитів та функціональних матеріалів (грант № 15zxhk08).

Yulu Wan<sup>1</sup>, Cai Cheng<sup>1</sup>, Xu He<sup>2</sup>, Jing Chang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, Sichuan Normal University,  
Chengdu, China

<sup>2</sup>Chengdu Textile College, Chengdu 611731, China

Structural, electronic, mechanical and optical properties  
of  $\text{LaIn}_3$  under pressure: A first principle investigation

*The structural, electronic, mechanical and optical properties of  $\text{LaIn}_3$  under pressure have been systemically investigated using the first-principles calculations based on density functional theory. Structural calculations show that the cubic  $\text{LaIn}_3$  is no structural phase transition in the pressure range of 0–30 GPa. From the calculated electronic band structures and density of states, it is found that the  $\text{LaIn}_3$  is metallic character and the bands which cross  $E_F$  originate primarily from  $\text{La-d}$  states, with some contribution from  $\text{In-p}$  states. The electrical conductivity and metal properties are gradually decreasing with increasing pressure, and the electron transition becomes more difficult. The calculated elastic properties indicate that  $\text{LaIn}_3$  is mechanical stability and possess the superior mechanical properties in the considered pressure ranges. Moreover, a comparison of the two elastic constants  $C_{11}$  and  $C_{44}$  indicates that the  $\text{LaIn}_3$  is more resistant to the unidirectional compression than to the shear deformation, and the values of Poisson's ratio  $\nu$  and  $B/G$  demonstrate that  $\text{LaIn}_3$  is keep ductile behavior under pressure up to 30 GPa. In addition, the elastic anisotropy of  $\text{LaIn}_3$  under pressure is also examined. Finally, the optical properties and Debye temperature of the cubic  $\text{LaIn}_3$  under pressure are also predicted analytically.*

**Keywords:** first-principles, electronic structure, elastic properties, optical properties,  $\text{LaIn}_3$ .

1. Iizuka T., Mizuno T., Hun Min B., Seung Kwon Y., Kimura S.I. Existence of heavy fermions in the antiferromagnetic phase of CeIn<sub>3</sub>. *J. Phys. Soc. Jap.* 2012. Vol. 81. art. 043703.
2. Lethuillier P., Pierre J., Knorr K., Drexel W. Crystal fields and magnetic properties of NdSn<sub>3</sub>, NdPb<sub>3</sub> and NdIn<sub>3</sub>. *J. de Phys.* 1975. Vol. 36. P. 329–333.
3. Asadabadi S.J., Cottenier S., Akbarzadeh H., Saki R., Rots M. Valency of rare earths in RIn<sub>3</sub> and RSn<sub>3</sub>: Ab initio analysis of electric-field gradients. *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66. art. 195103.
4. Aoki D., Katayama Y., Nojiri S., Settai R., Inada Y., Sugiyama K., Ōnuki Y., Harima H., Kletowski Z. Fermi surfaces of RPb<sub>3</sub>. *Physica B: Condensed Matter*, 1999. Vol. 259. P. 1083–1084.
5. Toxen A.M., Gambino R.J. Evidence for a localized magnetic moment in lanthanum intermetallic compounds. IBM Watson Research Center, Yorktown Heights, NY, 1968.
6. Havinga E.E. W-like dependence of critical temperature on number of valence electrons in non-transition metal Cu<sub>3</sub>Au-type alloys. *Physics Letters A.* 1968. Vol. 28. P. 350–351.
7. Matthias B.T. Empirical relation between superconductivity and the number of valence electrons per atom. *Phys. Rev.* 1955. Vol. 97. P. 74–76.
8. Koelling, D.D. The Fermi surface of CeSn<sub>3</sub> and LaSn<sub>3</sub>. *Solid State Commun.* 1982. Vol. 43. P. 247–251.
9. Gray D.M., Meisel L.V. Electron energy levels in LaSn<sub>3</sub>. I. A nonrelativistic modified orthogonalized-plane-wave calculation. *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5. art. 1299.
10. Hackenbrach D., Kübler J. Cohesive and superconducting properties of La–In compounds from electronic-structure calculations. *Zeitschrift für Physik. B. Condensed Matter.* 1979. Vol. 35. P. 27–33.
11. Bucher E., Andres E., Maita J.P., Hull Jr. G.W. Superconductors with magnetic impurities in a singlet ground state. *Helv. Phys. Acta.* 1968. Vol. 41. P. 723–753.
12. Abraham J.A., Pagare G., Chouhan S.S., Sanyal S.P. High pressure structural, elastic, mechanical and thermal behavior of LaX<sub>3</sub> (X = In, Sn, Tl and Pb) compounds: A FP-LAPW study. *Comput. Mater. Sci.* 2014. Vol. 81. P. 423–432.
13. Umlauf E., Schmid W., Bred C.D., Steglich F., Loewenhaupt M. Low temperature properties of (La, Nd)Sn<sub>3</sub> alloys. *Zeitschrift für Physik. B. Condensed Matter.* 1979. Vol. 34. P. 65–77.
14. Canepa F., Costa, Giorgio A., Olcese G.L. Thermodynamics and magnetic properties of LaPb<sub>3</sub> and CePb<sub>3</sub>. *Solid State Commun.* 1983. Vol. 45. P. 725–728.
15. Shao-ping T., Kai-ming Z., Xi-de X. The electronic structures of LaSn<sub>3</sub> and LaIn<sub>3</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1989. Vol. 1, no. 16. P. 2677.
16. Ram S., Kanchana V., Svane A., Dugdale S.B., Christensen N.E. Fermi surface properties of AB<sub>3</sub> (A = Y, La; B = Pb, In, Tl) intermetallic compounds under pressure. *J. Physics: Condensed Matter.* 2013. Vol. 25. art. 155501.
17. Kletowski Z., Fabrowski R., Sławiński P., Henkie Z. Resistance of some REMe<sub>3</sub> compounds, RE = La and Lu, Me = Sn, Pb, In, and Ga. *J. Magnetism Magnetic Mater.* 1997. Vol. 166. P. 361–364.
18. Segall M.D., Lindan P.J., Probert M.A., Pickard C.J., Hasnip P.J., Clark S.J., Payne M.C. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14. P. 2717.
19. Milman V., Winkler B., White J.A., Pickard C.J., Payne M.C. Akhmatkaya E.V., Nobes R. H. Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study. *J. Quantum Chem.* 2000. Vol. 77. P. 895–910.
20. Leibfried G., Ludwig W. Theory of anharmonic effects in crystals. *Solid State Physics.* 1961. Vol. 12. P. 275–444.
21. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X.L., Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. art. 136406.
22. Monkhorst H. J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13. P. 5188.
23. Anderson O.L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids.* 1963. Vol. 24. P. 909–917.
24. Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K. *J. Geophys. Research: Solid Earth.* 1978. Vol. 83. P. 1257–1268.
25. Havinga E.E., Damsma H., Van Maaren M.H. Oscillatory dependence of superconductive critical temperature on number of valency electrons in Cu<sub>3</sub>Au-type alloys. *J. Phys. Chem. Solids.* 1970. Vol. 31. P. 2653–2662.

26. Szeleszczuk L., Pisklak D.M., Zielińska-Pisklak M. Can we predict the structure and stability of molecular crystals under increased pressure? First-principles study of glycine phase transitions. *J. Comp. Chem.* 2018. Vol. 39. P. 1300–1306.
27. Krbal M., Kolobov A.V., Fons P., Haines J., Pradel A., Ribes M. Piarristeguy A.A., Levelut C., LeParc R., Agafonov V., Hanfland M., Tominaga J. Pressure-induced structural transitions in phase-change materials based on Ge-free Sb-Te alloys. *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 83. art. 024105.
28. Abraham J.A., Pagare G., Chouhan S.S., Sanyal S.P. Structural, electronic and elastic properties of  $\text{LaX}_3$  (X = In, Sn and Tl) compounds: A FP-LAPW study. *In AIP Conf. Proc., American Institute of Physics.* 2013. Vol. 1536. P. 567–568.
29. Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon press, 1954.
30. Haines J., Leger J.M., Bocquillon G. Synthesis and design of superhard materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2001. Vol. 31, no. 1. P. 1–23.
31. Duan Y.H., Sun Y., Peng M.J., Zhou S.G. Anisotropic elastic properties of the Ca–Pb compounds. *J. Alloys Compounds.* 2014. Vol. 595. P. 14–21.
32. Pugh S.F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.* 1954. Vol. 45, Is. 367, Ser. 7. P. 823–843.
33. Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite  $\text{TaThN}_3$ . *Phys. Stat. Sol. (RRL)–Rapid Res. Lett.* 2007. Vol. 1. P. 89–91.
34. Teter D.M. Computational alchemy: the search for new superhard materials. *MRS Bulletin.* 1998. Vol. 23. P. 22–27.
35. Anderson O.L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids.* 1963. Vol. 24. P. 909–917.
36. Schreiber E., Anderson O.L., Soga N. Elastic Constants and Their Measurement, McGraw-Hill, New York, 1973.
37. Nasu S., Van Diepen A.M., Neumann H.H., Craig R.S. Specific heats of  $\text{LaIn}_3$ ,  $\text{CeIn}_3$  and  $\text{PrIn}_3$  at temperatures between 1·5 and 4·2°K. *J. Phys. Chem. Solids.* 1971. Vol. 32. P. 2773–2777.
38. Lu L.Y., Cheng Y., Chen X.R., Zhu J. Thermodynamic properties of MgO under high pressure from first-principles calculations. *Physica B: Condensed Matter.* 2005. Vol. 370. P. 236–242.
39. Jing C., Xiang-Rong C., Wei Z., Jun Z. First-principles investigations on elastic and thermodynamic properties of zinc-blende structure BeS. *Chinese Physics B.* 2008. Vol. 17. P. 1377.
40. Gajdoš M., Hummer K., Kresse G., Furthmüller J., Bechstedt F. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73. art. 045112.
41. Jalilian J., Safari M., Naderizadeh S. Buckling effects on electronic and optical properties of BeO monolayer: First principles study. *Comp. Mater. Sci.* 2016. Vol. 117. P. 120–126.
42. Sun J., Wang H. T., He J., Tian Y. *Ab initio* investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Phys. Rev B.* 2005. Vol. 71. art. 125132.

Надійшла до редакції 11.12.19

Після доопрацювання 06.04.20

Прийнята до опублікування 27.08.20