Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met. 2015, т. 16, сс. 229–264
Оттиски доступны непосредственно от издателя
Фотокопирование разрешено только
в соответствии с лицензией

© 2015 ИМФ (Институт металлофизики
им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Напечатано в Украине.

PACS numbers: 63.20.D-, 63.20.K-, 63.20.Ry, 71.15.Ap, 71.15.Dx, 71.15.Rf

Теорія фононів у металах

С. М. Січкар

[*]*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

В огляді розглядається еволюція теоретичних засад розрахунків фононних спектрів у кристалах. Показуються принципові складнощі при застосуванні стандартної теорії збурення для перехідних металів. Детально аналізуються недоліки феноменологічних теорій, що базуються на використанні теорії груп для пошуку нееквівалентних елементів динамічної матриці та експериментальних значеннях фононних частот у високосиметрійних напрямках. На прикладі гексагональних щільнопакованих перехідних металів Y, Sc, Tc та Ru розраховуються фононні спектри та густина фононних станів мето́дою лінійного відгуку. В якості базису для розрахунку електронного спектра використовуються лінійні «маффін-тін»-орбіталі в мо́делю розрахунку, де береться до уваги реальна повна форма кристалічного потенціялу (ПП ЛМТО). Вищезгадані метали цікаві, як мінімум, з двох теоретичних точок зору. По-перше, всі вони досить добре вивчені експериментально. Це дає змогу порівняти розрахунки з даними невтронної спектроскопії, а також оцінити точність феноменологічних мо́делів, що застосовувалися раніше для обчислення фононних спектрів. По-друге, для всіх вищезазначених ГЩП-металів відношення параметрів ґратниці c/a відрізняється від ідеального значення $(8/3)^{1/2}$. Таким чином, реальна форма кристалічного потенціялу у середині «маффін-тін»-сфери, на відміну від, наприклад, ГЦК-ґратниці, при сферичній апроксимації буде мати топологічну похибку, що корелює з відхилом значення c/a від ідеального. Застосування ПП ЛМТО знімає останню проблему.

В обзоре рассматривается эволюция теоретических основ расчётов фононных спектров в кристаллах. Показываются принципиальные сложности при применении стандартной теории возмущения для переходных металлов. Подробно анализируются феноменологические теории, основанные на использовании теории групп для поиска неэквивалентных элементов динамической матрицы и экспериментальных значениях фононных частот в высокосимметрийных направлениях. На примере

гексагональных плотноупакованных переходных металлов Y, Sc, Tc и Ru рассчитываются фононные спектры и плотность фононных состояний методом линейного отклика. В качестве базиса для расчёта электронного спектра используются линейные «маффин-тин»-орбитали в модели расчёта, которая принимает во внимание реальную полную форму кристаллического потенциала (ПП ЛМТО). Вышеупомянутые металлы интересны, как минимум, с двух теоретических точек зрения. Во-первых, все они достаточно хорошо изучены экспериментально. Это позволяет сравнить расчёты с данными нейтронной спектроскопии, а также оценить точность феноменологических моделей, которые применялись ранее для вычисления фононных спектров. Во-вторых, для всех вышеуказанных ГПУ-металлов отношение параметров решётки c/a отклоняется от идеального значения $(8/3)^{1/2}$. Таким образом, реальная форма кристаллического потенциала внутри «маффин-тин»-сферы, в отличие от, например, ГЦК-решётки, при сферической аппроксимации будет иметь топологическую ошибку, которая коррелирует с отклонением значения c/a от идеального. Применение ПП ЛМТО снимает последнюю проблему.

The review considers evolution of theoretical grounds for calculations of the phonon spectra in crystals. The principal difficulties in the application of the standard perturbation theory for transition metals are shown. The phenomenological theories based on both the theory of groups for finding non-equivalent elements of the dynamic matrix and experimental values of the phonon frequencies in high-symmetry directions are analysed in details. By the example of the hexagonal close-packed transition metals Y, Sc, Tc, and Ru, phonon spectra and phonon density of states are calculated within the framework of the linear response theory. As a basis for the calculation of the electron spectrum, the Linear Muffin-Tin Orbitals are used in the calculation model taking into account the real Full Potential in the Linear-Muffin-Tin-Orbital method (FP LMTO). The above-mentioned metals are interesting, at least, from two theoretical points of view. Firstly, they are well studied experimentally. It allows us to compare the calculations with the data of neutron spectroscopy as well as to evaluate the accuracy of phenomenological models used previously to calculate the phonon spectra. Secondly, for all of the above-mentioned h.c.p. metals, value of the ratio of lattice parameters, c/a, deviates from the ideal value $(8/3)^{1/2}$. Thus, spherical approximation of the crystal potential in muffin-tin sphere, as opposed to the f.c.c. lattice, for example, will have a topological error, which correlates with the deviation of the value of c/a from ideal one. Application of FP LMTO removes the last problem.

Ключові слова: ГЩП-кристали, фононні спектри, ПП ЛМТО, узагальнена сприйнятливість, псевдопотенціял, теорія лінійного відгуку.

Ключевые слова: ГПУ-кристаллы, фононные спектры, ПП ЛМТО, обобщённая восприимчивость, псевдопотенциал, теория линейного отклика.

Keywords: h.c.p. crystals, phonon spectra, FP LMTO, susceptibility, pseudopotential, linear response theory.

(Отримано 7 квітня 2015 р.)

1. ВСТУП

Вивчення динаміки ґратниці твердих тіл є, напевне, центральним моментом для розуміння багатьох важливих фізичних явищ у кристалах. Серед актуальних напрямків наукових досліджень у цій області можна виділити наступні: вивчення динамічних властивостей твердих тіл, як неупорядкованих (локалізація коливальних станів, порушення закону збереження квазіімпульсу, роль ближнього порядку), так і ангармонічних (сильний ангармонізм, фононна гідродинаміка), динамічні аспекти ангармонічности і фазових переходів, обумовлених електрон-фононною взаємодією (м'які моди, ґратницеві солітони), і нарешті розвиток мікроскопічної теорії динаміки ґратниці.

Цілком очевидно, що всі ці явища можуть бути коректно досліджені лише попередньо одержавши надійний «базис» динамічних властивостей ґратниці — фононні стани.

Узагальнюючи розроблені до теперішнього часу методики, можна виділити чотири основні підходи до побудови фононних спектрів в кристалах. Найелементарнішою є метода Борна–фон-Кармана [1]. У цьому випадку елементи динамічної матриці кристала, що зв'язують між собою частоти коливань ґратниці та вектори поляризації, відповідають будь-якому моделю силової взаємодії йонів кристалу і «припасовуються» до дисперсійних кривих, експериментально виміряних у головних кристалографічних напрямках. Попри певну «штучність» подібної побудови, за наявности достатньої кількости експериментальних даних, вдається побудувати цілком адекватний модель, який часто навіть прогнозує особливості Ван-Гова та детальну тонку структуру.

Другий підхід заснований на методі псевдопотенціялу [2]. Динамічна матриця кристалу виражається через узагальнену сприйнятливість $\chi_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ з наступним розвиненням згідно теорії збурення. Ця метода може бути з успіхом застосована для простих металів, де псевдопотенціял малий. На жаль, зі зменшенням ширини зони потрібно враховувати все більшу кількість експонент у розвиненні хвильових функцій, і це робить методу псевдопотенціялу більш громіздкою в обчислювальному аспекті і, відповідно, менш привабливою. У разі ж коли взаємодія між йоном і валентним електроном велика і її не можна врахувати згідно теорії збурення, то в $\mathbf{k}$-представленні матриця $\chi_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ стає істотно недіягональною, а її реальне обчислення стає практично неможливим. Таким чином, ця метода стає фактично малопридатною для перехідних металів.

Третій і четвертий підходи засновані на першопринципних методах розрахунку, що базуються на теорії функціоналу електронної густини [3].

Одна з них заснована на моделюванні коливальної моди шляхом утворення суперґратниці (надґратниці) і подальшого зсуву йонів у ній [4]. Визначення різниці повних енергій деформованого (що викликане, відповідно, однією з нормальних мод коливань) і недеформованого кристалів дозволяє визначити енергію одержаного таким чином «вмороженого» фонона. Тут існують дві проблеми, про які слід згадати. Величини фононних частот мають порядок 1 мРид, в той час як повна енергія кристалу порядку 1000 Рид. Отже, потрібен дуже прецизійний розрахунок повної енергії. Це неможливо без урахування реальної форми кристалічного потенціялу, що в свою чергу можливо тільки у разі врахування в розрахунку енергетичних зон несферично-симетричних поправок кристалічного потенціялу. Іншими словами, потрібна повнопотенціяльна метода. Друга проблема носить виключно обчислювальний характер і полягає в «поважному» розмірі суперґратниці. Метода «вморожених» фононів, в принципі, може бути застосована для розрахунку фононних мод з хвильовим вектором $\mathbf{q}$, порівняним з яким-небудь вектором оберненої ґратниці, поділеному на ціле число, так як тільки в цьому випадку спотворена ґратниця залишається періодичною, і одночастинкові рівняння Кона–Шема можуть бути розв'язані. При цьому нова елементарна комірка спотвореної структури повинна бути не надто великою, щоб розв'язок рівнянь не перетворився на вкрай важку технічну проблему. Як наслідок, це призводить до фактичної неможливости розрахунку фононів для дуже малих $\mathbf{q}$, оскільки фактично вимагає безмежного збільшення суперґратниці.

Остання і найпотужніша метода заснована на теорії лінійного відгуку [5]. Її позбавлено недоліків схеми «вморожених» фононів у тому сенсі, що дозволяє однаково швидко розраховувати фононний спектр в будь-якій точці Бріллюенової зони (БЗ), а використання повнопотенціяльної методи лінійних «маффін-тін»-орбіталей (ПП ЛМТО) дозволяє однаково ефективно розраховувати фононні спектри в кристалах, як з широкими енергетичними зонами, так і з вузькими (останній випадок особливо актуальний для d-металів).

2. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА Sc, Y, Tc ТА Ru

Всі вони мають структурний тип магнію (тип $A3$, просторова група $P63/mmc$, номер 194). Елементарна комірка ГЩП-ґратниці складається з віддалених один від одного на значення величини c паралельних ромбів зі стороною a і кутом 60°. На середній площині між основами знаходиться додатковий атом. Часто зобра-

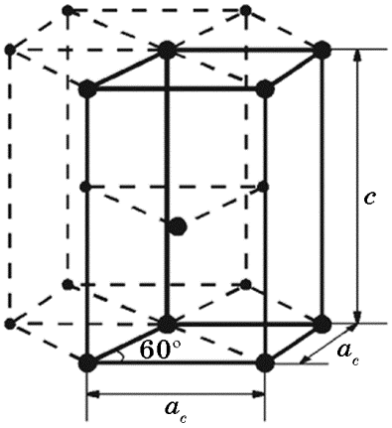

Рис. 1. Елементарна комірка ГЩП-ґратниці.[1]

жають побудовану елементарну комірку наступним чином (рис. 1) — три ромби в її основі утворюють правильний шестикутник.

На рисунку 2 представлено дві найбільш розповсюджені шаруваті структури, — ГЩП і ГЦК, — у вигляді послідовності твердих сфер двох і трьох типів відповідно. ГЩП відповідає двошаровій періодичності, послідовність її сфер записують у вигляді ...*ABABAB*..., а ГЦК — тришаровій, яку характеризує послідовність ...*ABCABCABC*.... Щільність пакування, яка являє собою відношення сумарного об'єму, займаного власне атомами в кристалічній ґратниці, до її повного об'єму, в обох структурах однакова, проте у них є істотні топологічні відмінності. ГЦК-ґратниця проста: всі атоми (і *A*, і *B*, і *C*) знаходяться в однаковому положенні по відношенню до свого оточення. ГЩП-ґратниця складна, двоатомова: по відношенню до атомів в парних (*B*) і непарних (*A*)

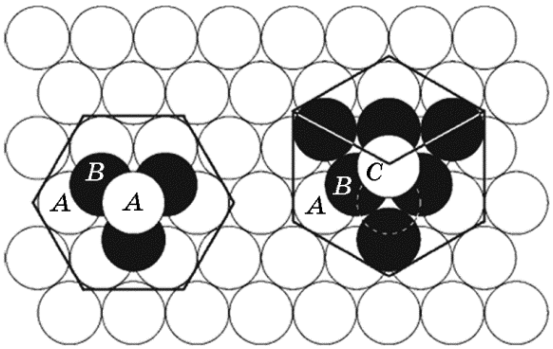

Рис. 2. Відмінності розташування атомів у шаруватих ГЩП- (ліворуч) і ГЦК-структурі (праворуч).[2]

прошарках оточуючі їх атоми розташовані по-різному. Умовно будемо вважати, що атоми з парних і непарних шарів є атомами різного типу, хоча самі атоми однакові, а розрізняється лише геометрія їх оточення. Будь-яка складна ґратниця може бути представлена як декілька вставлених одна в одну простих ґратниць. Для ГЩП-ґратниці таких простих під ґратниць дві. Вони можуть бути одержані шляхом об'єднання, відповідно, парних або непарних шарів атомів. В ідеальній ГЩП-структурі подвоєна відносна відстань між прошарками становить $2\sqrt{2/3}$, у той час як у ґратниці реальних ГЩП-металів ця відстань може істотно відрізнятися від вищенаведеного значення. У металів з ГЦК-ґратницею таких відхилень не спостерігається. Таким чином, ґратницю металів, що кристалізуються у ГЩП-структуру, доцільно уявляти як щільне пакування не сфер, а еліпсоїдів обертання, витягнутих або стиснутих у порівнянні зі сферою уздовж осі, перпендикулярній площині шару. Отже, при розрахунку фізичних властивостей ГЩП-металів потрібно враховувати реальну форму кристалічного потенціялу, сферична апроксимація на відміну від ГЦК-ґратниці буде мати топологічну похибку, що корелює з відхиленням значення c/a від ідеального — $2\sqrt{2/3}$.

3. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ПРОСТИХ ГЩП-МЕТАЛІВ

Прості гексагональні d-метали мають цілий ряд важливих властивостей як у теоретичному аспекті, так і в практичному застосуванні.

Рутеній входить до складу стопів, що мають високу твердість і стійкість проти стирання, він є каталізатором багатьох хемічних реакцій. Невелика домішка рутенію ($\cong 0{,}1\%$) значно збільшує корозійну стійкість титану. У стопі з платиною цей метал використовується для виготовлення надзвичайно зносостійких електричних контактів.

Технецій — найлегший штучний елемент Менделєєвої таблиці (атомовий номер 43), було одержано у 1937 році італійськими вченими Е. Сеґре і К. Перрьє (Carlo Perrier and Emilio Segrè) при бомбардуванні ядер молібдену дейтронами. Технецій має найвищу температуру переходу в надпровідний стан (T_c = 7,86 К) серед усіх перехідних металів з ГЩП-структурою і другу після ГЦК-Nb (T_c = 9,25 К) серед усіх елементів (Менделєєвої) періодичної таблиці. А стопи технецію із зовсім невеликим додаванням Nb [6] і Mo [7] дозволяють навіть істотно збільшити її значення: T_c для $Nb_{0,03}Tc_{0,97}$ становить 12,8 К, а T_c для $Mo_{0,12}Tc_{0,88}$ — 13,0 К. (Задля порівняння, критична температура у стопах ОЦК-NbZr становить T_c = 9,3 К [8]).

У роботі [9] експериментально виявлено широкий аномальний

прогин поздовжньої оптичної (LO) фононної гілки у напрямку вздовж гексагональної осі [0001], а також сильна температурна залежність цієї дисперсійної фононної функції (LO). Значення фононної частоти у центрі Бріллюенової зони ($\omega_{LO}(\mathbf{k} = \mathbf{0})$) зменшувалося з 3,7 ТГц (кімнатна температура) до 2,4 ТГц (T = 30 К). Подібна температурна залежність не спостерігається у жодного з ГЩП-металів і за своєю «амплітудою» може бути порівняна лише з аналогічними температурними залежностями фононних аномалій у високотемпературних надпровідниках зі структурою $A15$: Nb_3Sn і V_3Si.

Скандій майже такий же легкий, як і алюміній, але він має набагато вищу температуру топлення (1812 К і 933 К для Sc і Al відповідно). Ця властивість може бути корисною, наприклад, в аерокосмічній промисловості. На жаль, масовому застосуванню перешкоджає дорожнеча видобутку цього металу. Світове виробництво скандію складає близько 2 тон на рік у формі оксиду скандію і тільки 10 кг/рік у чистій металевій формі [10]. Основне застосування скандію є алюмінійово-скандійові стопи для аерокосмічної, військової та спортивної індустрії.

Ізотоп Y^{89} має малий перетин захоплення теплових невтронів ($1{,}38 \cdot 10^{-28}$ м^2), завдяки чому застосовується як конструкційний матеріял у ядерній техніці. Висока міцність порівняно легких стопів ітрію з алюмінієм робить їх перспективними в літакобудуванні. (Зазначимо, що густина чистого ітрію всього 4,472 г/см^3.)

Ітрій є також важливим компонентом лазерних кристалів ітрій-алюмінійових ґранатів, що використовуються для: промислового різання по металу та зварювання, медичних та стоматологічних цілей, індикації температури та віддалі, фотолюмінофорів, телекомунікаційного цифрового устаткування, приладів нелінійної оптики, а також у фотохімії.

В якості стабілізатора в оксиді цирконію ітрій застосовується в абразивах, зносо- і корозійностійких ріжучих інструментах, ущільнювачах і підшипниках, високотемпературних вогнетривах, покриттях реактивних двигунів, кисневих сенсорах для автомобільних двигунів і у штучному дорогоцінному камінні. В електронній промисловості залізо-ітрійові ґранати є компонентами мікрохвильових радарів для реєстрації високочастотних сигналів.

Відносно недавно у роботі [11] одержано цікаві експериментальні результати, що показують істотне зростання температури переходу в надпровідний стан при збільшенні зовнішнього тиску на кристал ітрію. Так, T_c досягала 17 К при тиску 89 ГПа і 19,5 К при 115 ГПа. (Зазначимо, що за атмосферного тиску T_c = = 6 мК). У рамках стандартної теорії БКШ (BCS) це зростання може бути легко проінтерпретоване як результат зміни електронної та фононної підсистем в процесі структурної деформації кри-

сталу (точніше, ітрій проходить ряд послідовних структурних трансформацій: h.c.p.–Sm-type–d.h.c.p.–trigonal).

Майже аналогічний ефект має місце і для скандію. У нормальних умовах ГЩП-фаза Sc не проявляє надпровідного стану (T_c, за різними оцінками, менше ніж 0,1 К). Тим не менш, у роботі [12] Віттіга (F. A. Wittig) з колегами показано, що надпровідність можлива навіть у ГЩП-фазі за високого тиску, близько 20 ГПа. Щоправда цей стан зафіксовано майже на ґраниці фазового переходу до комплексної Sc-II фази [13]. Нещодавно Хемлін і Шіллінґ (J. J. Hamlin, J. S. Schilling) [14] повідомили про виявлену залежність температури надпровідного переходу в Sc як функції рівномірного зовнішнього тиску. Надпровідність скандію, що викликана тиском, монотонно зростала від ≅ 5 К (55 ГПа) до 8,2 К (74,2 ГПа).

4. ЕВОЛЮЦІЯ ТЕОРІЇ РОЗРАХУНКУ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ ТА КЛЮЧОВІ ПРОБЛЕМНІ ПИТАННЯ

Найбільш загальним і послідовним підходом до розрахунку енергії основного стану системи взаємодіючих електронів (у тому числі і з атомами ґратниці) на даний час є метода функціоналу густини, запропонована у роботах Кона, Хоенберґа і Шема (Kohn, Hohenberg, Sham) [15, 16]. Безсумнівною перевагою цієї методи є розроблена в її рамках практична методика для проведення конкретних обчислень.

Коротко суть цієї методи визначається теоремою, доведеною в [15]: енергія основного стану системи взаємодіючих електронів, що знаходяться в зовнішньому полі $V_{ext}(\mathbf{r})$, є однозначним функціоналом розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$. Цей функціонал екстремальний при варіюванні $\rho(\mathbf{r})$ і досягає свого мінімуму на правильному розподілі електронної густини, тобто

$$\frac{\delta E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0\,. \tag{1}$$

Функціонал енергії $E\{\rho(\mathbf{r})\}$ можна записати у вигляді

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = T\{\rho(\mathbf{r})\} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \tilde{E}_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}\,. \tag{2}$$

Тут $T\{\rho(\mathbf{r})\}$ є функціонал кінетичної енергії, а другий доданок є енергія взаємодії із зовнішнім полем, яка в кристалах має вигляд:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_{R,t} \frac{Z_R e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}|}, \tag{3}$$

де $\mathbf{R}$ — положення вузлів базису в елементарній комірці, а $\mathbf{t}$ — примітивні трансляції. Третій доданок в (2) — внесок електростатичної кулонівської міжелектронної взаємодії (енергія Гартрі), останній четвертий доданок представляє собою обмінно-кореляційний функціонал, що описує внесок міжелектронної обмінно-кореляційної взаємодії в потенціяльну енергію електронної системи. На жаль, точний вигляд виразів для функціоналів кінетичної й обмінно-кореляційної енергій, необхідних для конкретних розрахунків, на даний час невідомий. Проте для них існує цілий ряд наближених виразів, що дозволяють проводити обчислення, результати яких знаходяться в дуже добрій відповідності з експериментальними даними.

Сила, що діє на ядро у вузлі $\mathbf{R}$ з боку електронів при його зсуві, виражається наступним чином:

$$\mathbf{F}_R = -\frac{dE\{\rho(\mathbf{r})\}}{d\mathbf{R}}, \tag{4}$$

а повна похідна у свою чергу може бути представлена як

$$\frac{dE\{\rho(\mathbf{r})\}}{d\mathbf{R}} = \frac{\partial E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\delta E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}}. \tag{5}$$

В силу умови екстремальності функціоналу повної енергії (1), другий доданок в (5) перетворюється на нуль. Оскільки у виразі для повної енергії (2) явним чином від $\mathbf{R}$ залежить лише другий доданок, що описує взаємодію з зовнішнім полем, то маємо

$$\mathbf{F}_R = -\int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}. \tag{6}$$

Аналогічно, електронний внесок у динамічну матрицю, рівний

$$D_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = -\frac{dF_{R_\mu}}{dR'_{\mu'}}, \tag{7}$$

може бути записаний у вигляді

$$D_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int \frac{d\rho(\mathbf{r})}{dR'_{\mu'}} \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial R_\mu} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial R_\mu \partial R'_{\mu'}} d\mathbf{r}. \tag{8}$$

Розглянемо слабко неоднорідну електронну систему. У цьому випадку для функціоналу густини (2) можна використовувати

так зване наближення локальної електронної густини (НЛГ, LDA):

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = \int \rho(\mathbf{r}) t[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (9)$$

Тут $t[\rho(\mathbf{r})]$ — кінетична енергія електронів на частинку для однорідного електронного газу з густиною, що всюди дорівнює ρ, а $\varepsilon_{xc}(\rho)$ — відповідна обмінно-кореляційний енергія. Величини $t(\rho)$ і $\varepsilon_{xc}(\rho)$ для однорідного електронного газу досить добре відомі в широкому інтервалі густин. Наприклад, за умови врахування лише обмінної енергії для $t(\rho)$ і $\varepsilon_{xc}(\rho)$ можна написати точні аналітичні вирази:

$$t(\rho) = a\rho^{2/3}, \quad \varepsilon_{xc}(\rho) = b\rho^{1/3}, \quad (10)$$

де a і b — константи, які не залежать від густини. Підставляючи ці вирази у функціонал (9), ми приходимо до добре відомої ще з тридцятих років минулого століття теорії Томаса–Фермі. Додаючи до $\varepsilon_{xc}(\rho)$ (10) величину кореляційної енергії, одержуємо вираз для функціоналу Томаса–Фермі–Дірака [3]. Принагідно згадаємо ще одне популярне у минулому наближення для обмінного потенціялу, що було введено Слетером [17] і часто використовувалось для зонних розрахунків:

$$V_{x\alpha}(\mathbf{r}) = \alpha\left[-6\left(\frac{3}{8\pi}\rho(\mathbf{r})\right)^{1/3}\right]. \quad (11)$$

Методи розрахунку динаміки ґратниці, засновані на використанні найпростіших функціоналів густини типу Томаса–Фермі–Дірака, можуть бути застосовні для досить обмеженого класу систем. Це в основному системи з йонними зв'язками, електронні зовнішні оболонки яких мало змінюються при переході з вільного стану в кристалічний. Однак для розрахунків таких вкрай важливих і в теоретичному, і практичному плані систем як метали та ковалентні напівпровідники, необхідно використовувати більш сучасні і, на жаль, більш трудомісткі методи. Максимальну помилку при розрахунках кристалів за допомогою функціоналу Томаса–Фермі–Дірака вносить локальне наближення для кінетичної енергії. Щоб позбутися цієї проблеми, в роботі Кона і Шема [16] було запропоновано додати і відняти з функціоналу (9) кінетичну енергію T_0 невзаємодіючого електронного газу, що знаходиться в деякому неоднорідному зовнішньому полі, залежному

від густини електронів:

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = T_0\{\rho(\mathbf{r})\} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (12)$$

Тут $E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ — повна обмінно-кореляційна енергія, що включає внески як від потенціяльної, так і від кінетичної енергій:

$$E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\} = \tilde{E}_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\} + T\{\rho(\mathbf{r})\} - T_0\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (13)$$

Далі, представляючи електронну густину $\rho(\mathbf{r})$ у вигляді

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},j} f_{\mathbf{k},j} \psi^*_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}), \quad (14)$$

де $f_{\mathbf{k},j}$ — числа заповнення одночастинкових станів (тут $\mathbf{k}$ — хвильовий вектор, що лежить в незвідній частині Бріллюенової зони, а j нумерує енергетичні зони), рівні одиниці для станів з енергіями $\varepsilon_{\mathbf{k},j}$, меншими або рівними хімічному потенціялу (енергії Фермі) ε_F, і нулю для всіх інших станів з енергіями, більшими, ніж ε_F. З умови мінімуму (1) можна одержати наступне рівняння для хвильової функції $\psi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) \equiv |\mathbf{k}, j\rangle$:

$$\left[-\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\mathbf{k},j} \right] |\mathbf{k}, j\rangle = 0. \quad (15)$$

Тут $V_{xc}(\mathbf{r})$ — обмінно-кореляційний потенціял:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (16)$$

Переписуючи рівняння (15) у вигляді

$$\left[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\mathbf{k},j} \right] |\mathbf{k}, j\rangle = 0, \quad (17)$$

одержуємо звичайне одночастинкове Шредінґерове рівняння з самоузгодженим ефективним потенціялом

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (18)$$

Повна енергія системи взаємодіючих електронів виражається наступним чином через розв'язок рівняння (17):

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = \sum_{\mathbf{k},j} f_{\mathbf{k},j} \varepsilon_{\mathbf{k},j} - \int \rho(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} +$$

$$+\frac{e^2}{2}\int\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'+E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}\,. \tag{19}$$

Перший і другий доданки в цьому рівнянні являють собою кінетичну енергію невзаємодіючих електронів.

Найбільш широко використовуваним наближенням для $V_{xc}(\mathbf{r})$ на даний час є локальне наближення, тобто фактично те ж саме, що і в методі Томаса–Фермі–Дірака. Детальне обговорення можливості використання локального наближення і методів виходу за його рамки міститься в книзі [3] і в огляді Джонса і Гунарссон [18]. Метода Кона–Шема разом з виразом (19) для повної енергії при відповідному виборі обмінно-кореляційного функціоналу $E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ дозволяє, в принципі, провести самоузгоджений розрахунок властивостей основного стану кристалу, в тому числі енергії та електронної густини.

Згідно виразу (14) зміна електронної густини може бути виражена через $\psi_{\mathbf{k},j}$ і поправки першого порядку до них $\delta\psi_{\mathbf{k},j}$ наступним чином:

$$\delta\rho=\sum_{\mathbf{k},j}f_{\mathbf{k},j}(\delta\psi^*_{\mathbf{k},j}\psi_{\mathbf{k},j}+\psi^*_{\mathbf{k},j}\delta\psi_{\mathbf{k},j})\,. \tag{21}$$

Поправка першого порядку $\delta\psi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r})\equiv\delta|\mathbf{k},j\rangle$ є Блоховою функцією з хвильовим вектором $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, що легко побачити, якщо записати цей вираз зі стандартної теорії збурень:

$$|\delta\mathbf{k}j\rangle=\sum_{j'}|\mathbf{k}+\mathbf{q}j'\rangle\frac{\langle\mathbf{k}+\mathbf{q}j'|\,\delta V_{eff}\,|\mathbf{k}j\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}j}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j'}}\,. \tag{22}$$

Якщо підставити вираз для поправок першого порядку (22) у формулу (21), зміна густини може бути виражена через так звану функцію статичної поляризованости незалежних електронів

$$\pi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\sum_{\mathbf{k}jj'}\frac{f_{\mathbf{k}j}-f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}j}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j'}}\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j'}(\mathbf{r})\psi^*_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})\psi^*_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j'}(\mathbf{r}')\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}') \tag{23}$$

як інтеґрал від цієї функції і екранованого збурення:

$$\delta\rho(\mathbf{r})=\int\pi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta V_{eff}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'\,. \tag{24}$$

Отже, очевидно, що розрахунок функції статичної поляризованости (чи сприйнятливости) кристалу або безпосередньо індукованої густини електронів є центральним місцем у проблемі динаміки ґратниці. Незважаючи на повну математичну строгість виведення формули (8), остання виявляється абсолютно непридатною для проведення будь-яких практичних обчислень динамічної

матриці для перехідних металів. Основна причина цього — необхідність використання великого базисного набору для подання одноелектронних хвильових функцій валентних електронів при розрахунку поляризованості (23). У вираз для поляризованості входить сума за всіма заповненими і порожніми станами, яка потребує знання високозбуджених Блохових функцій і, як мінімум, необхідности їх попереднього розрахунку. Останні можуть бути формально знайдені шляхом діягоналізації матриць Гамільтоніяну лише дуже великих розмірностей, що обмежує практичну застосовність методи. Фізично така повільна збіжність поляризованости у разі перехідного металу пов'язана з досить простою обставиною: як самі одноелектронні хвильові функції $|\mathbf{k}j\rangle$, так і поправки першого порядку до них $|\delta\mathbf{k}j\rangle$ сильно коливаються в області йонного остову. У речовинах з майже вільними електронами ці осциляції можуть бути виключені заміною реального кристалічного потенціялу на слабкий псевдопотенціял. На жаль, зі зменшенням ширини зони, розвинення за пласкими хвилями псевдохвильових функцій збігається все повільніше і повільніше, і концепція псевдопотенціялу втрачає свої переваги.

5. ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИЙ ПІДХІД ДО РОЗРАХУНКУ ФОНОННОГО СПЕКТРУ

Опис динамічних матриць кристалів у термінах силових постійних Борна–Кармана (БК) [1] широко використовується у фізиці твердих тіл. На основі таких матриць: розраховуються, наприклад, фононні внески в термодинамічні властивості [19, 20]; досліджуються зміщення атомів навколо дефектів кристалічної ґратниці [21]; обчислюються «деформаційні» взаємодії атомів впровадження або заміщення в стопах, пов'язані зі спотвореннями кристалічної ґратниці поблизу цих атомів [21, 22] тощо. При цьому тензори силових постійних описуються матрицями, елементи яких пропорційні параметрам БК, і ці параметри оцінюються з експериментальних даних для фононних спектрів за того чи іншого числа врахованих при взаємодії координаційних сфер m.

У загальній і точній постановці, яку прийнято називати загальним тензорним (general tensor forces—GTF) модельом, завдання побудови динамічної матриці на основі експериментально виміряних фононних частот ω_i зазвичай вирішується методою припасування параметрів БК до цих ω_i в рамках вибраного моделю за методою найменшого квадратичного відхилення Δ^2. У той же час, як зазначалося в роботі [23], ця метода є неоднозначною, оскільки можлива наявність декількох істотно різних динамічних матриць $D_{\mu\mu'}(\mathbf{k})$ з близькими значеннями частот ω_i і відхилень Δ^2, особливо якщо частоти ω_i міряні в не надто великій кі-

лькості напрямків Бріллюенової зони. Тоді ті фізичні властивості, які залежать не тільки від частот, але і від самих динамічних матриць, наприклад, деформаційна взаємодія у стопі або розподіл деформацій поблизу дефекту кристалу, для різних матриць $D_{\mu\mu'}(\mathbf{k})$ будуть суттєво різними. Тому проблема можливої неоднозначности у розв'язанні даної задачі важлива й для застосування результатів мірянь фононних спектрів при дослідженні стопів і дефектів ґратниці.

У минулому, задля розрахунку динамічних властивостей ГЩП-металів досить часто використовувались спрощені моделі, такий, наприклад, як аксіяльно-симетричний (AS) або модифікований аксіяльно-симетричний (MAS) моделі [20].

MAS-модель для розрахунку фононного спектру використовує наступне рівняння для зв'язку силової матриці з параметрами взаємодії Борна–Кармана:

$$F_{ij}^{m} = K(R_i^m R_j^m)/(R^m)^2 + C_B\delta_{ij}, \qquad (25)$$

де K, C_B — довільні параметри, причому $C_B = C_{Bx}$ для $i = j = x, y$; та $C_B = C_{Bz}$ для $i = j = z$; R^m — відстань до атома з координаційної сфери m.

Попри доволі простий вигляд цих рівнянь, що робить їх зручними при застосуванні в аналітичних дослідженнях, у роботі [19] показано, що прямих фізичних підстав для використання AS- або MAS-моделів немає. Також відомо, що ряд спостережуваних особливостей фононів в ГЩП-металах у рамках цих моделей не було взагалі описано [24].

У роботі [25] динамічну матрицю ГЩП-кристалу запропоновано будувати аналітично на основі даних про модулі пружності C_{ik} і про частоти фононів $\omega_i(N)$ в N точках високої симетрії Бріллюенової зони. При цьому враховується, що модулі C_{ik} зазвичай відомі з високою точністю [26], а також те, що в точках високої симетрії N частоти $\omega_i(N)$ зазвичай експериментально вимірюються точніше, ніж в інших точках Бріллюенової зони. У той же час, значення C_{ik} і $\omega_i(N)$ пов'язані з параметрами БК аналітичними рівняннями, що дозволяє просто знаходити з цих рівнянь параметри БК. При цьому наявність аналітичних розв'язків замість припасування за методою найменших квадратів дозволяє просто вирішувати зазначену вище проблему неоднозначности побудови динамічної матриці, тобто знаходити всі розв'язки даної задачі.

6. ТЕОРІЯ ЛІНІЙНОГО ВІДГУКУ

Припустимо, що зміщення атомів з рівноважної конфіґурації, заданої положеннями $\{\mathbf{R} + \mathbf{t}\}$, визначаються наступним виразом:

$$\delta\mathbf{t}_R = \delta\mathbf{A}\exp(i\mathbf{qt}) + \delta\mathbf{A}^* \exp(-i\mathbf{qt})\,, \tag{26}$$

де $\delta\mathbf{A}$ — комплексний вектор поляризації, а $\mathbf{q}$ — хвильовий вектор фонона, що лежить в першій Бріллюеновій зоні. Наявність такого поля зміщень у кристалі змінює зовнішній Кулонів потенціял ядер, діючий на електрони:

$$\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{Rt}} \frac{-Z_R e^2}{\left|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t} - \delta\mathbf{t}_R\right|}\,, \tag{27}$$

де Z_R — заряди ядер.

Розкладемо зовнішнє поле по зсувах, обмежуючись членами першого порядку малости. Тоді зміну зовнішнього потенціялу буде представлено суперпозицією двох полів:

$$\delta V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta\mathbf{A}_R \sum_{\mathbf{t}} e^{i\mathbf{qt}} \nabla \frac{Z_R e^2}{\left|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}\right|} + \sum_{\mathbf{R}} \delta\mathbf{A}_R{}^* \sum_{\mathbf{t}} e^{-i\mathbf{qt}} \nabla \frac{Z_R e^2}{\left|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}\right|}\,, \tag{28}$$

що мають хвильові вектори $+\mathbf{q}$ та $-\mathbf{q}$, себто

$$\delta V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_R \delta\mathbf{A}_R \delta_R^+ V_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_R \delta\mathbf{A}_R{}^* \delta_R^- V_{ext}(\mathbf{r})\,. \tag{29}$$

Відразу зазначимо вельми важливу властивість, яку має зовнішнє збурення. Якщо радіюс-вектор $\mathbf{r}$ одержує приріст, рівний вектору примітивної трансляції, то обидві компоненти (29) перетворюються як хвилі Блохового типу:

$$\delta^{\pm} V_{ext}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \exp(i\mathbf{qt})\delta^{\pm} V_{ext}(\mathbf{r})\,. \tag{30}$$

(Для спрощення наступних записів індекс R у варіяції δ далі опускається.) Це означає, що якщо відоме збурення в одній елементарній комірці, то воно може бути просто знайдено у всьому кристалі, що надалі виявиться досить суттєвою обставиною. Зазначимо також, що обидві компоненти є ермітовими, тобто:

$$\left[\delta^{\pm} V_{ext}(\mathbf{r})\right]^* = \delta^{\mp} V_{ext}(\mathbf{r})\,. \tag{31}$$

Отже, присутність фонона з хвильовим вектором $\mathbf{q}$ асоціюється із заданим зовнішнім збуренням виду (29), і головне завдання — знайти, що відбувається з розподілом зарядової густини. Відповідно до теорії Кона і Шема, розподіл густини ρ представлено сумою за заповненими станами абсолютних квадратів одноелектронних хвильових функцій (14). Зміна в розподілі електронної густини $\delta\rho$ в першому порядку може бути записана в точно такому ж вигляді, як і δV_{ext}:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_R \delta\mathbf{A}_R \delta_R^+ \rho(\mathbf{r}) + \sum_R \delta\mathbf{A}_R^* \delta_R^- \rho(\mathbf{r}) \,. \tag{32}$$

Методу, що дозволяє позбавитися від одночасного підсумовування по (не)заповненим станам у виразі для поляризованості (23), було запропоновано Штернхаймером [27] у зв'язку з розрахунками атомової поляризованості. Вона базується на розв'язуванні диференціяльного рівняння, якому задовольняють поправки першого порядку.

Розглянемо одно електронне Шредінґерове рівняння, в якому до ефективного потенціялу з теорії функціоналу густини (ТФГ) додано слабке збурення. Розкладаючи одноелектронні хвильові функції в ряд за параметром малости цього збурення і обмежуючись членами першого порядку, одержуємо

$$(-\nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}j}) \left| \delta\mathbf{k}j \right\rangle + (\delta V_{eff} - \delta\varepsilon_{\mathbf{k}j}) \left| \mathbf{k}j \right\rangle = 0 \,. \tag{33}$$

Для відмінних від нуля хвильових векторів $\mathbf{q}$ можна довести, що поправки першого порядку до одноелектронних енергій завжди дорівнюють нулю, тому що

$$\delta\varepsilon_{\mathbf{k}j} = \left\langle \mathbf{k}j \right| \delta V_{eff} \left| \mathbf{k}j \right\rangle = 0 \,. \tag{34}$$

Дійсно, підінтеґральний вираз поводиться як функція

$$\exp(-i\mathbf{kr}) \exp(\pm i\mathbf{qr}) \exp(i\mathbf{kr}) = \exp(\pm i\mathbf{qr}) \tag{35}$$

помножена на функцію, періодичну на ґратниці, й інтеґрал від цього виразу по всьому простору тотожно дорівнює нулю. Отже, можна записати

$$(-\nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}j}) \left| \delta^{\pm}\mathbf{k}j \right\rangle + \delta^{\pm} V_{eff} \left| \mathbf{k}j \right\rangle = 0 \,. \tag{36}$$

Таким чином, було одержано неоднорідне диференціяльне рівняння другого порядку для поправок до хвильових функцій. Так як останні є Блоховими хвилями, дане рівняння достатньо розв'язати лише в одній елементарній комірці. Єдиною умовою тут, як і в початковому Шредінґеровому рівнянні, є додержання граничних умов, що накладаються теоремою Блоха.

Розглянемо переваги даної методи. По-перше, вона не вимагає введення суперкомірок (надкомірок), як це робиться в методі вморожених фононів, і тому застосовується для будь-яких $\mathbf{q}$. По-друге, вона не вимагає знання яких-небудь збуджених станів, так як рівняння (36) пов'язує поправки першого порядку, які згідно (21) необхідно знайти лише для заповнених станів, з самими заповненими станами. Дана обставина дозволяє позбутися склад-

нощів методи теорії збурень для функцій відгуку, пов'язаної з підсумовуванням за високозбудженими енергетичними рівнями.

Описаний підхід до проблеми динаміки ґратниці був вперше запропонований Бароні (Baroni) зі співавторами у роботі [28], де було дано узагальнення Штернхаймерової методи в рамках псевдопотенціяльного формалізму і продемонстровано його застосування на прикладі розрахунку фононного спектру Si. Використання пласких хвиль у якості базису [29] є дуже зручним і дозволяє не брати до уваги поправки, пов'язані зі зміною базисних функцій при зсувах. Саме завдяки останньому факту розрахунки атомових сил в методі вморожених фононів, а також розрахунки динамічної матриці в теорії лінійного відгуку можуть бути виконані за формулами, заснованими на теоремі Гелманна–Фейнмана [3]. На жаль, як уже неодноразово говорилося, дуже повільна збіжність розвинення псевдопотенціяльних хвильових функцій по пласким хвилям у випадку систем з вузькими зонами не дозволяє використовувати цю методу для розрахунку фононів в перехідних металах.

Конструювання швидкозбіжного базисного набору для обчислення поправок першого порядку є центральним місцем методи, що було запропоновано в [5]. У цій роботі використовувалося представлення МТ-орбіталей, що дозволяє розраховувати фононні спектри будь-яких кристалів, включаючи перехідні метали. Метода також є досить швидкою і точною, час розрахунку динамічної матриці для довільного вектора $\mathbf{q}$ порівняний з часом, що витрачається на самоузгоджений розрахунок зонної структури незбуреного кристалу (точність розрахованих фононних частот зазвичай становить кілька відсотків).

Існують дві проблеми, пов'язані з використанням МТ-базисних функцій в теорії лінійного відгуку. Перша проблема пов'язана з тим, що незбурені енергетичні зони $\varepsilon_{\mathbf{k}j}$ і хвильові функції $|\mathbf{k}j\rangle$ одержані у цім базисі з використанням варіяційного принципу Релея–Рітца. Вони не є точними рішеннями одноелектронного Шредінґерового рівняння. Отже, необхідне варіяційне формулювання теорії лінійного відгуку. Друга проблема пов'язана з тим, що МТ-базисні функції за визначенням підлаштовано під незбурений одноелектронний потенціял і тому в прямому вигляді вони не можуть використовуватися у якості базису для розкладання поправок першого порядку. Вони повинні бути реконструйовані для того, щоб врахувати особливості збурення. Зокрема, приєднані парціяльні хвилі в середині МТ-сфер повинні слідувати за рухом своїх атомів, щоб врахувати жорсткий зсув хвильової функції в області атомового остова.

Варіяційне формулювання методи лінійного відгуку необхідне у зв'язку з рішенням лінеаризованої варіяції Шредінґерового рі-

вняння (36) за допомогою розкладання поправок першого порядку до одноелектронних хвильових функцій за базисом МТ-орбіталей. Слід знайти енергетичний функціонал, мінімізація якого по $|\delta^{\pm}\mathbf{k}j\rangle$ приводить до рівняння (36). Якщо початкове Шредінґерове рівняння виходить як умова, якій повинні задовольняти хвильові функції, які мінімізують функціонал повної енергії, то функціонал може бути одержаний шляхом розкладання повної енергії по зміні зовнішнього потенціялу (по зсувах ядер) до членів другого порядку малости. Найбільш загальна форма такого розкладання має наступний вигляд:

$$\delta^{(2)}E = \sum f_{\mathbf{k}j}\left\langle \delta^{+}\delta^{-}\mathbf{k}j + \delta^{-}\delta^{+}\mathbf{k}j\right| - \nabla^2 + V_{eff} - \varepsilon_{\mathbf{k}j}\left|\mathbf{k}j\right\rangle +$$

$$+2\sum f_{\mathbf{k}j}\left\langle \delta^{+}\mathbf{k}j\right| - \nabla^2 + V_{eff} - \varepsilon_{\mathbf{k}j}\left|\delta^{+}\mathbf{k}j\right\rangle +$$

$$+\int \delta^{+}\rho\delta^{-}V_{eff}d\mathbf{r} + \int \delta^{+}\rho\delta^{-}V_{ext}d\mathbf{r} + \int \rho\delta^{+}\delta^{-}V_{ext}d\mathbf{r} + \text{с.с.}\,, \qquad (37)$$

де $|\delta^{\pm}\delta^{\mp}\mathbf{k}j\rangle$ позначає поправки другого порядку до хвильових функцій. Тут навмисно збережено перший внесок у цім рівнянні, так як незбурені хвильові функції є лише наближеними розв'язками Шредінґерового рівняння, як це має місце в методі ЛМТО, в якій вони знаходяться з матричної задачі на власні значення. Варіювання цього виразу по $|\delta^{\pm}\mathbf{k}j\rangle$ при урахуванні індукованої густини у вигляді (21) призводить до умови, якій повинні задовольняти поправки першого порядку, які мінімізують $\delta^{(2)}E$ — до диференціяльного Штернхаймерового рівняння, в якому зміна одноелектронного потенціялу $\delta^{\pm}V_{eff}$ повинна знаходитися самоузгодженим чином згідно

$$\delta^{\pm}V_{eff} = \delta^{\pm}V_{ext} + \delta^{\pm}V_{C} + \delta^{\pm}V_{xc} =$$

$$= \sum_{\mathbf{t}} \exp(\pm i\mathbf{qt})\nabla\frac{Z_R e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{t}|} + \int\frac{\delta^{\pm}\rho d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{dV_{xc}}{d\rho}\delta^{\pm}\rho\,. \qquad (38)$$

Представлений вираз (37), зміна повної енергії у другому порядку (її електронної частини), і є не що інше, як електронний внесок у динамічну матрицю. (Внесок від ядер дається відповідною Евальдовою сумою і знаходиться тривіяльно.) Властивість екстремальности безпосередньо випливає з варіяційного принципу Кона–Хоенберґа і дозволяє розраховувати динамічну матрицю досить точно: у той час як поправки першого порядку і самі зарядові густини точні варіяційно, помилка буде лише другого порядку малости по помилці в $|\delta^{\pm}\mathbf{k}j\rangle$. Вираз (37) у своєму мінімумі не містить другого і третього внесків і тому може інтерпретуватися як результат, що випливає з теореми Гелманна–Фейнмана (останні два внески) плюс поправка на неповноту базисного набо-

ру (перший член в (37)). Остання викликана наближеним характером незбурених станів $|\mathbf{k}j\rangle$.

7. ІТРІЙ

Зонна структура та елементи динамічної матриці ітрію розраховано скалярно-релятивістською лінійною методою МТ-орбіталей (ЛМТО) з урахуванням не МТ-поправок [30]. Радіюс МТ-сфери обирався з міркувань максимального зближення (але не перетину) сфер від найближчих атомових центрів. У нашому випадку $s_{\text{МТ}} = 3{,}361620$ а.о. У міжсферній області хвильова функція розкладалася по пласких хвилях аж до енергій: 6,49, 9,51 і 14,4 Рид (134, 232 і 402 хвиль для *s*-, *p*- та *d*-орбіталей відповідно). Що ж стосовно області в середині МТ-сфер, то тут використовувався 3к-*spd* базисний ряд ЛМТО (енергії –0,1, –1 та –2,5 Рид) з одноцентровим розвиненням хвильової функції в середині МТ-сфери аж до $l_{\max} = 6$. Такий вибір базису дає можливість досить точно описувати електронну структуру у всій енергетичній зоні кристалу. Варіяції зарядової густини та потенціялу розкладалися по сферичних гармоніках всередині МТ-сфери (аж до $l_{\max} = 6$) і пласким хвилям у міжсферній області (48,41 Рид, 2550 хвиль). Інтеґрування в **k**-просторі, необхідне для знаходження індукованої електронної густини та динамічної матриці, виконано для 50 точок у незвідній частині Бріллюенової зони. Для розрахунку об'ємних (поверхневих) інтеґралів використовувалась покращена метода тетраедрів [31], що дозволило суттєво уточнити розрахунок (зокрема врахувати реальну форму Фермійової поверхні) шляхом використання вагових коефіцієнтів, одержаних на більш щільній сітці. Для знаходження останніх використовувалися електронні зони $\varepsilon_{\mathbf{k}j}$, розраховані в 793 точках незвідної частини Бріллюенової зони.

Добре відомо [32], що використання наближення локальної густини (НЛГ) [3] для одержання явного виразу для обмінно-кореляційної енергії, дає дещо відмінні від експериментальних параметри ґратниці. Проблема полягає в неможливості математичного подання всіх багаточастинкових обмінно-кореляційних ефектів у вигляді однієї гладкої функції. Для того щоб компенсувати цей момент, необхідно провести розрахунок при тих параметрах, при яких досягається енергетичний мінімум. У нашому випадку цієї умови було досягнуто за $V/V_0 = 1{,}001$ (де V_0 — об'єм за експериментальних параметрів ґратниці: $a = 6{,}897298$ а.о., $c/a = 1{,}5710$). Обмінно-кореляційний потенціял використано в наближенні Барта–Хедін [33].

Розрахунки для технецію і скандію виконано точно таким же чином, з використанням 3к-*spd* базисного ряду ЛМТО. У загаль-

ному випадку такий підхід дає можливість як розраховувати кристали з різною щільністю укладки атомів, так і адекватно описувати зони різної ширини. На жаль, зі збільшенням базису різко зростає час розрахунку і тому вкрай бажано знайти оптимальний для даного конкретного кристалу базисний набір функцій. У порівнянні з технецієм, рутеній не має яскраво виражених фононних аномалій і експериментальне значення його температури переходу в надпровідний стан $\cong 0{,}5$ К. Все це побічно (точні характеристики можна одержати лише із розрахунку) говорить про «гладку» поведінку матричних елементів (як функції від $\mathbf{k}$) і, отже, дозволяє зменшити кількість пробних орбіталей. Для цього елементу використовувався 1к-*spd* базисний ряд ЛМТО (енергія $-0{,}1$ Рид) з одноцентровим розкладанням хвильової функції всередині МТ-сфери до $l_{\max} = 6$. У таблиці 1 наведено параметри розрахунків для кожного з чотирьох ГЩП-елементів.

На рисунках 3 і 4 наведено розраховані дисперсійні криві фононного спектра для напрямків [0001] та $[10\bar{1}0]$, разом з експериментальними даними роботи [34]. Зазначимо, що розрахунок дає вельми реалістичну картину фононних спектрів для цих двох високосиметрійних напрямків. Невеликі відхилення, наприклад, переоцінка для поздовжньої акустичної гілки (LA) в напрямку [0001], можуть бути пояснені принциповою похибкою, що виникає при спробі описати багаточастинкові ефекти обміну та кореляції в рамках одночастинкової теорії LDA.

На рисунку 5 наведено розраховану густину фононних станів.

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри розрахунку методою ПП ЛМТО.[3]

	Y	Sc	Tc	Ru
$s_{\text{МТ}}$, а.о.	3,361620	2,9716	2,552	2,5387
V/V_0	1,001	0,9	1,0	1,05
a, а.о.; c/a	6,897298; 1,5710	6,2550; 1,59	5,1698; 1,6022	5,1022; 1,5815
*Ридберґи, хвилі	6,49, 9,51 і 14,4 (134; 232 і 402)	8,26; 12,1 і 17,7 (134; 232; 390)	13,4; 19,6 і 21,4 (120, 145 і 169)	11,3; 16,6 і 24,1 (126, 224 і 386)
**Ридберґи, хвилі	48,41; 2550	61,35; 2454	82,7; 2430	58,69; 1460

*Максимальні енергії розкладання хвильової функції за пласкими хвилями у міжсферній області для *s*-, *p*- та *d*-орбіталей відповідно (другий параметер — кількість хвиль).

**Максимальна енергія розкладання варіяції зарядової густини та потенціялу за сферичними пласкими хвилям в міжсферній області (другий параметер — кількість хвиль).

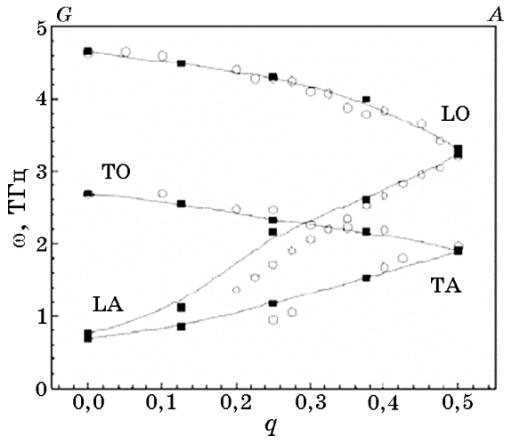

Рис. 3. Фононний спектр у напрямку [0001]. Пусті кола — експериментальні дані згідно роботи [34]. Фононні гілки: TA — поперечні оптичні, LA — повздовжні оптичні, TO — поперечні оптичні, LO — повздовжні оптичні.[5]

На графіку чітко видно 4 піки. Два широких: 2,0–2,8 ТГц і 3–3,5 ТГц та два істотно більш локалізованих: 4 ТГц і 4,3 ТГц. Гранична частота для густини фононних станів находиться на позначці 4,8 ТГц. Згідно теоретико-групової аналізи для кристалів з ГЩП-структурою визначальний внесок фононів певного типу в формування вищезгаданих піків (у порядку зростання за енергетичною шкалою) наступний: TA, TO, LA, LO.

Виконаємо тепер порівняльну аналізу з наявними на сьогодні-

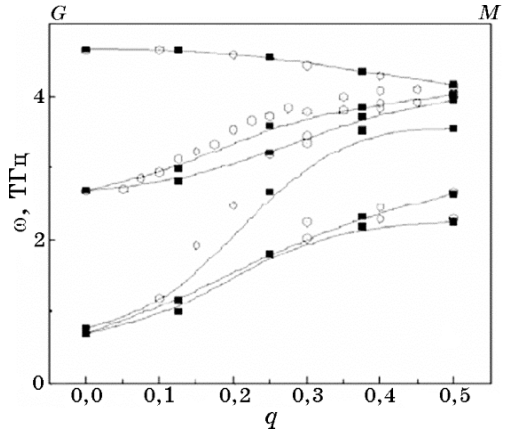

Рис. 4. Фононний спектр у напрямку $[10\bar{1}0]$. Пусті кола — експериментальні дані згідно роботи [34].[4]

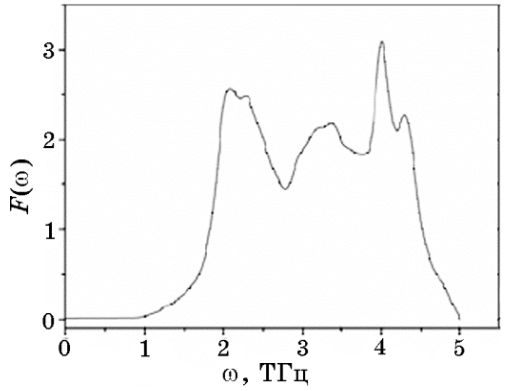

Рис. 5. Розрахована густина фононних станів.[6]

шній день експериментальними і модельними розрахунковими даними густини фононних станів. В роботі [34] для інтерпретації експериментальних результатів вимірювань фононних спектрів у високосиметрійних напрямках було застосовано феноменологічний модель [20]. Модель апріорно враховує експериментальні дані по фононним частотам (вони використовуються в якості природних параметрів) для високосиметрійних напрямків.

На рисунку 6 показано результат розрахунку згідно роботи [34]. Як видно, в цілому, результати вельми схожі з нашим *ab initio* розрахунком. Можна виділити чотири основних піки: два широких — 1,8–2,8 ТГц і 3,5–3,8 ТГц, — та два вузьких — 4,0 ТГц і 4,3 ТГц. Видно, що основні піки практично повністю збігаються з аналогічними по симетрії, одержаними в нашому розрахунку. Зазначимо також, що з дуже хорошою точністю збігається гранична частота фононних спектрів. В роботі [34] — це

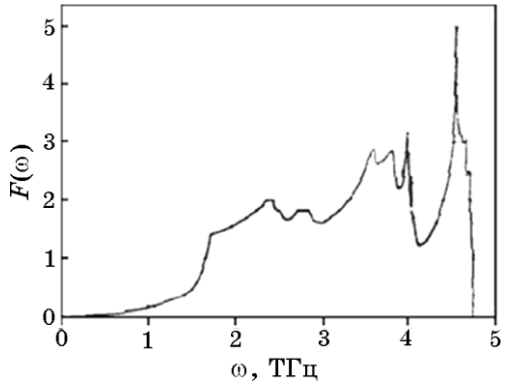

Рис. 6. Густина фононних станів згідно роботи Шинха [34].[7]

4,6 ТГц.

У зв'язку з величезним інтересом до надпровідних особливостей кристалу ітрію, що виникають при структурній зміні за однорідного зовнішнього тиску, до теперішнього часу виконано комплексні розрахунки двома різними методами.

В роботі [35] методою псевдопотенціялу [36] розраховано фононні спектри в ГЩП-Y. Динамічна матриця одержана в 21 точці незвідної частини Бріллюенової зони. В цілому цей розрахунок близький до того, що одержано в нашій роботі. Гранична частота густини фононних станів — 4,59 ТГц. Як було зазначено авторами роботи, використана ними густина розбиття незвідної частини Бріллюенової зони в принципі може виявитися недостатньо точною для розрахунку деяких інтеґральних величин і тому потрібно зробити розрахунок на більш щільній сітці. Зокрема, істотний внесок у розрахунок функції Еліашберґа [37] і константи електрон-фононної взаємодії вносить зона малих значень $\mathbf{q}$. Щільність розрахункової сітки також важлива при правильному оцінюванні форми і місця піків на графіку густини фононних станів. Наприклад, самий високоенергетичний пік визначається повздовжніми оптичними фононами в малому околі точки $\mathbf{q} = \mathbf{0}$. При цьому методика розрахунку така, що сітка може бути ущільнена тільки рівномірним чином. Отже, зона малих $\mathbf{q}$ може бути вивчена тільки при виконанні більш щільного розрахунку в цілому.

Завершуючи розділ, зазначимо, що методу ЛМТО було використано для аналізи фононних станів ітрію в роботі [38]. Оскільки за тиску вище 35 ГПа структура кристалу має тригональну форму (по суті ГЦК з невеликою дисторсією), то для спрощення процедури розрахунку авторами було обрано структуру ГЦК, прораховано фононний спектр і одержано цілком реалістичну константу електрон-фононної взаємодії і температуру переходу в надпровідний стан для кристалу під тиском понад 35 ГПа.

8. СКАНДІЙ

На рисунках 7 і 8 показано розраховані дисперсійні фононні криві для [0001] та $[10\bar{1}0]$ напрямків, разом з експериментальними даними відповідно до роботи [39]. Відповідність між розрахунковими й експериментальними даними є досить добра. Було знайдено лише невелике відхилення теоретичної кривої поздовжніх оптичних (LO) фононів від експериментальних даних для [0001] напряму поблизу точки $q = 0{,}38$.

На рисунку 9 показано густину фононних станів, що було одержано в наших розрахунках [40]. Крива чітко показує п'ять піків на: 3,1, 3,7, 5,2, 6,05 і 6,55 ТГц. Максимальна частота фононної густини станів знаходиться близько 7,0 ТГц. Відповідно

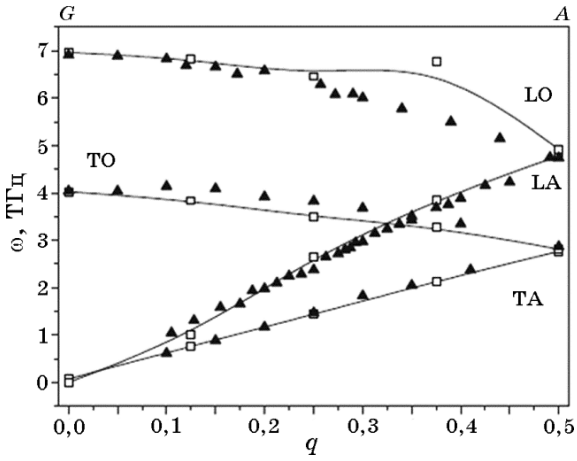

Рис. 7. Фононний спектр для [0001] напрямку. Чорні суцільні трикутники — експериментальні дані згідно роботи Вакабаяші [39]. Білі порожні квадрати — розрахунок.[9]

до теоретико-групової аналізи кристалів з гексагональною структурою, внесок певного типу фононів у формування вищезгаданих піків виглядає наступним чином: TA (3,1–4,3 ТГц), TO (4,3–5,5 ТГц), LA (6,05 ТГц) та LO (6,55 ТГц). Більш ширші піки для поперечних мод можна легко пояснити з тієї точки зору, що тільки дві фононні гілки мають поздовжні режими. Інші чотири — є поперечними модами.

На рисунку 10 показано результати розрахунку густини фононних станів згідно роботи [39]. Автори цієї роботи використо-

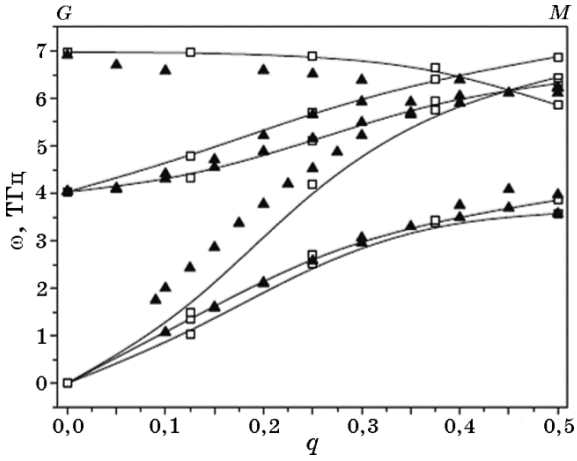

Рис. 8. Фононний спектр для $[10\bar{1}0]$ напрямку.[8]

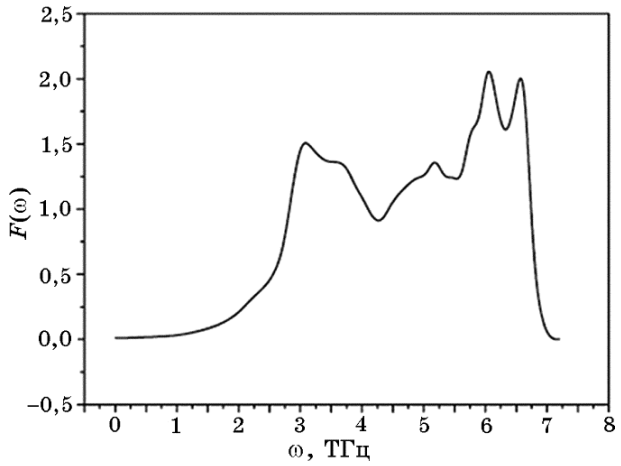

Рис. 9. Теоретично розрахована густина фононних станів $F(\omega)$.[10]

вували модифіковану аксіяльно симетричну феноменологічну модель для знаходження силових констант. Модель враховував взаємодію аж до шостого сусіда кожного атома. Цей підхід використовує експериментально виміряні фононні частоти для напрямків високої симетрії в якості параметрів. В роботі [39] знайдено 6 основних піків на 2,9, 3,8, 5,6, 6,05, 6,3 і 6,6 ТГц. Результати роботи [39] дуже схожі на наші *ab initio* розрахунки (порівняйте рис. 9 і 10). Максимальні частоти спектрів також дуже близькі в цих двох розрахунках: 7,0 ТГц у нашій і 7,2 ТГц в роботі Вакабаяші (Wakabayashi) зі співавторами [39].

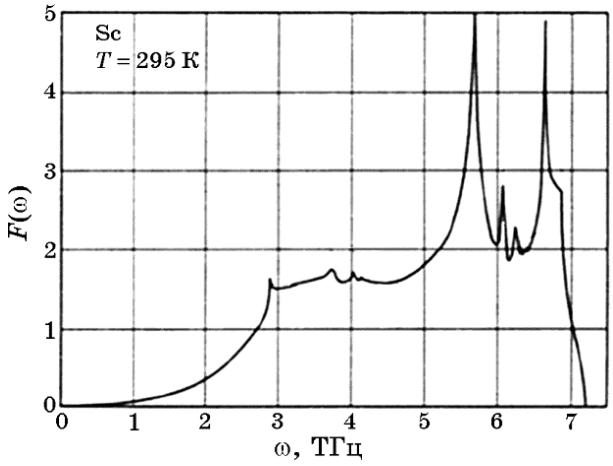

Рис. 10. Густина фононних станів згідно роботи Вакабаяші [39].[11]

9. ТЕХНЕЦІЙ

На рисунку 11 показано дисперсійні криві фононного спектру [41], обчислені в напрямках ГA [0001], ГM [$10\bar{1}0$] і AL [$10\bar{1}1/2$]. В роботі [9] методою непружного некогерентного розсіяння невтронів одержано значення фононного спектру в напрямку ГA. Як видно, розрахунок досить добре відтворює експериментальні дані. Зокрема, точно відтворюється широка аномалія LO-гілки. Невелика відмінність спостерігається лише для ТО-гілки. Розрахунок дає невелике ($\cong$ 0,4 ТГц) перевищення даних експериментального спектра. Слід зазначити, що ми провели тестові розрахунки з різними обмінно-кореляційними потенціялами (в тому числі і з загальною ґрадієнтною корекцією [42]), при цьому не вдалося одержати більш точної відповідности з експериментальними даними. Ймовірно, причини цієї відмінности криються у самому наближенні локальної електронної густини (НЛГ). У тих областях оберненого простору, де електрон-фононна взаємодія велика, використання наближення НЛЩ може призводити до деяких похибок у розрахунках.

В роботі [43] одержано густини фононних станів $F(\omega)$ в технеції за двох значень температур: 300 і 150 К. Порівняння низькотемпературних даних з розрахунком (рис. 12) свідчить про гарний збіг трьох основних значень максимумів на графіку $F(\omega)$. Експеримент: 14,5, 18, 27 меВ; теорія: 15,2, 19, 27 меВ.

Повернемося до аномалії у фононному спектрі. Перш за все зазначимо, що динамічну матрицю було одержано в гармонійному наближенні [1]. Той факт, що аномалія чітко відтворюється в ро-

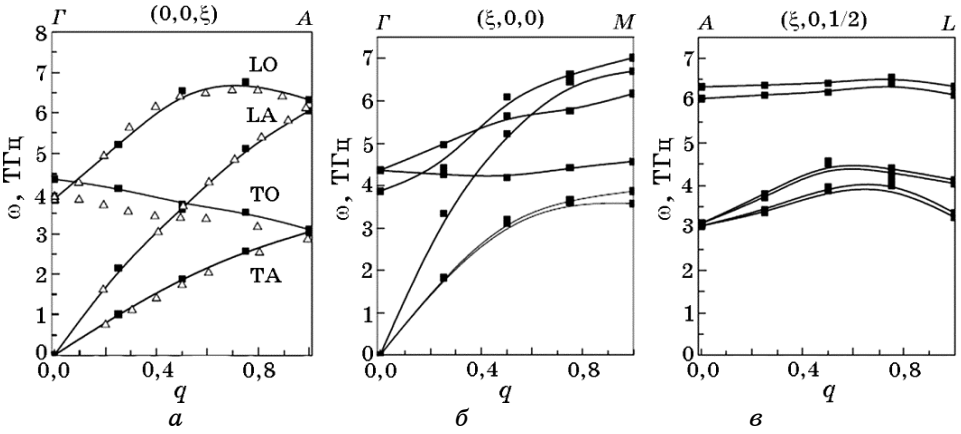

Рис. 11. Дисперсійні криві фононного спектру технецію для напрямків: ГA [0001], ГM [$10\bar{1}0$] та AL [$10\bar{1}1/2$]. Контурні трикутники — експериментальні точки [9].[12]

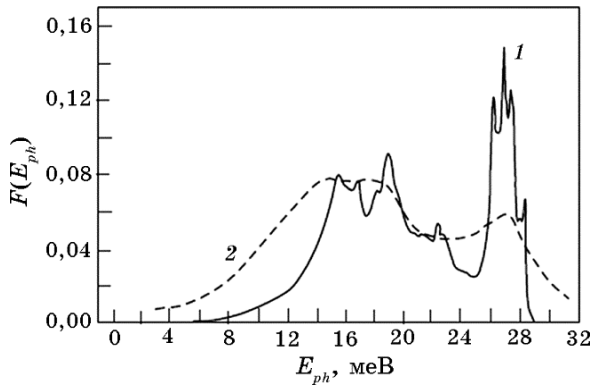

Рис. 12. Густина фононних станів: розрахунок (*1*), експеримент [43] (*2*).[13]

зрахунку, говорить про те, що основний механізм її формування — сильний вплив електронної підсистеми на рух йонів Tc. (Мова йде про низькі температури. Що ж стосується сильної температурної залежно LO-гілки, то цей ефект може бути спричинено у тому числі фонон-фононною взаємодією.)

Еліашберґова функція (спектральна функція електрон-фононної взаємодії) виражається через розширення фононних ліній $\gamma_{\mathbf{q}\upsilon}$ та має вигляд [37]:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(\varepsilon_F)} \sum_{\mathbf{q}\upsilon} \frac{\gamma_{\mathbf{q}\upsilon}}{\omega_{\mathbf{q}\upsilon}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\upsilon}) . \tag{39}$$

Тут $N(\varepsilon_F)$ — густина електронних станів, у розрахунку на один атом і спін, на Фермійовому рівні ε_F. Розширення ліній характеризують часткові внески кожного фонона:

$$\gamma_{\mathbf{q}\upsilon} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}\upsilon} \sum_{kjj'} \left| g^{\mathbf{q}\upsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j',\mathbf{k}j} \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}j} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j'} - \varepsilon_F) . \tag{40}$$

Електрон-фононний матричний елемент $g^{\mathbf{q}\upsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j',\mathbf{k}j}$ має вигляд:

$$g^{\mathbf{q}\upsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j',\mathbf{k}j} = \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}j' \left| \delta^{\mathbf{q}\upsilon} V_{eff} \right| \mathbf{k}j \right\rangle . \tag{41}$$

На рисунку 13 наведено значення $\gamma_{\mathbf{q}\upsilon}$, що відповідають різним фононним модам. Добре видно, що з наближенням до Г-точки, розширення LO-моди істотно перевищує значення для інших гілок. Наприклад, в точці **q** (0; 0; 0,25): $\gamma_{\mathrm{LO}}/\gamma_{\mathrm{TO}} = 2$, $\gamma_{\mathrm{LO}}/\gamma_{\mathrm{LA}} = 23{,}9$, $\gamma_{\mathrm{LO}}/\gamma_{\mathrm{TA}} = 105{,}6$. Таким чином, в напрямку [0, 0, 0, 1] при наближенні до Г-точки дійсно виявляється сильна взаємодія електронної підсистеми з поздовжніми оптичними коливаннями. (Зауважимо, що саму Г-точку виключено з розгляду, оскільки матрич-

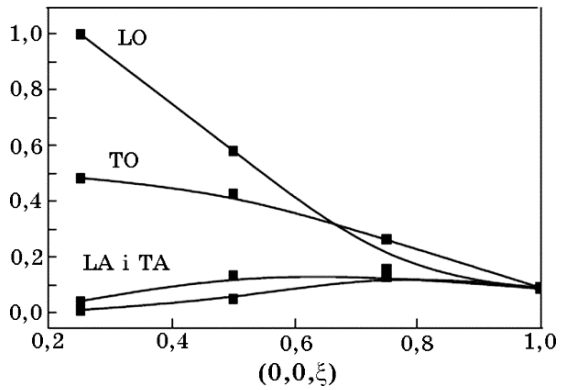

Рис. 13. Парціяльні розширення фононних ліній γ_{qv} в напрямку [0001].[14]

ний елемент, що входить у вираз (41), дорівнює нулю. Це стає очевидним, якщо розглянути, наприклад, функції, що входять у підінтеґральний вираз матричного елемента в роботі [32]. За умови $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ всі вони періодичні з періодом прямої ґратниці. Інтеґрування, в свою чергу, також виконується на повному періоді прямої ґратниці).

10. РУТЕНІЙ

На рисунку 14 наведено розраховані дисперсійні криві фононного спектра [44] для напряму [0001] разом з експериментальними даними роботи [9]. Потрібно зазначити, що в розрахунку відтво-

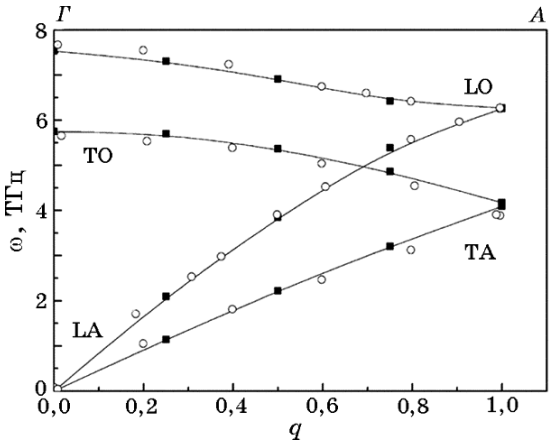

Рис. 14. Розрахований фононний спектр для напрямку [0001] і експериментальні точки (порожні кола), одержані у роботі [9].[15]

рено невелику Конову аномалію (q = 0,8) для LO-гілки фононного спектру (напрямок [0001]), яка була раніше експериментально виявлена в роботі [9].

Перш ніж обговорити одержані розрахункові дані, необхідно розглянути наявні результати експериментальних мірянь і деяких модельних розрахунків відомих на даний момент. У роботі [45] експериментальною методою непружного некогерентного розсіяння невтронів на полікристалі визначено густину фононних станів у рутенії. Невтронні міряння проводилися на часопролітному спектрометрі з джерелом холодних невтронів для двох зразків товщинами 4 і 9 мм. Проводилися невтронні вимірювання для двох різних товщин зразка не випадково. Це необхідно для експериментальної перевірки межі застосування некогерентного наближення для кожного досліджуваного зразка, що, у свою чергу, дозволяє оцінити ступінь адекватності відновлених функцій $F(\omega)$. Зазначимо, що ріжницю спектрів для зразків різних товщин обумовлено впливом когерентних ефектів, внесок яких зменшується зі збільшенням товщини. Втім при цьому збільшується внесок багатократних непружних процесів, що призводить до зростання густини станів в експериментальних спектрах в області енергій $\omega > \omega_{гр}$. Так, результати для більш тонкого зразка характеризуються наявністю додаткової особливости в області енергій 2–3 ТГц і тонкою структурою основного низькочастотного максимуму.

На рисунку 15, *б* видно, що фононний спектр рутенію має три чітко виражені піки за енергій 5,1, 6,43 і 7,47 ТГц. Енергетична межа спектра, яка визначається як стан на половині висоти різкого спаду з боку високих енергій, становить $\omega_{гр}$ = 8 ТГц. Відмін-

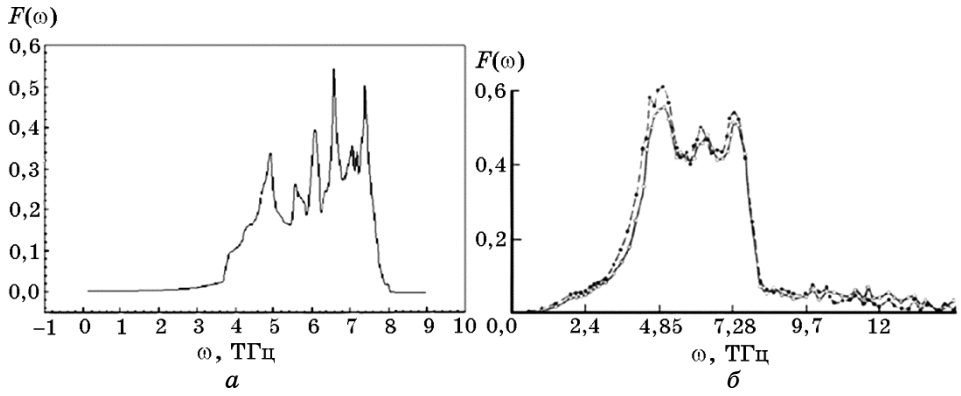

Рис. 15. Густина фононних станів: *а* — одержана у розрахунках, *б* — згідно роботи [45]. Суцільна лінія відповідає зразку товщиною 9 мм, а штрихована — 4 мм.[16]

ність від нуля густини фононних станів за $\omega > \omega_{гр}$ очевидно обумовлено ангармонічними ефектами. Що ж стосується експериментів з визначення фононних спектрів, то для рутенію вони були відомі лише для напрямку [0001] [9]. Зазначимо, що незважаючи на те, що непружна невтронна спектроскопія вельми дорога, вона є, мабуть, єдиною технікою для вивчення фононних аномалій. У випадку Ru дисперсійні криві, представлені на рис. 14, є нормальними (без аномалій) для ГЩП-металів, за винятком невеликого «прогину» у LO-моді в точці $q = 0{,}8$. Це звичайна Конова аномалія, що пов'язана з особливістю форми поверхні Фермі.

Тепер перейдемо до теоретичних розрахунків. У роботі [46] запропоновано простий модель центральних сил з включенням до розгляду найближчих сусідів для розрахунку динаміки ґратниці. У цім моделю потенціял центральної взаємодії мав таку форму:

$$U = -a/r^m + b/r^n. \qquad (42)$$

Для чисельного розрахунку динамічної матриці використовувалися значення експериментального фононного спектру і модулі пружності C_{11} і C_{33}. Розраховані в рамках цієї моделі дисперсійні криві фононів в напряму [0001] для рутенію опинилися в добрій відповідності з експериментом, за виключення однієї оптичної гілки, як видно на рис. 16, *а* ТА-гілка знаходиться в добрій відповідності з експериментом. LA-гілка відхиляється від експерименту в точці $q = 0{,}6$ і на межі зони на 14%. Експериментальні

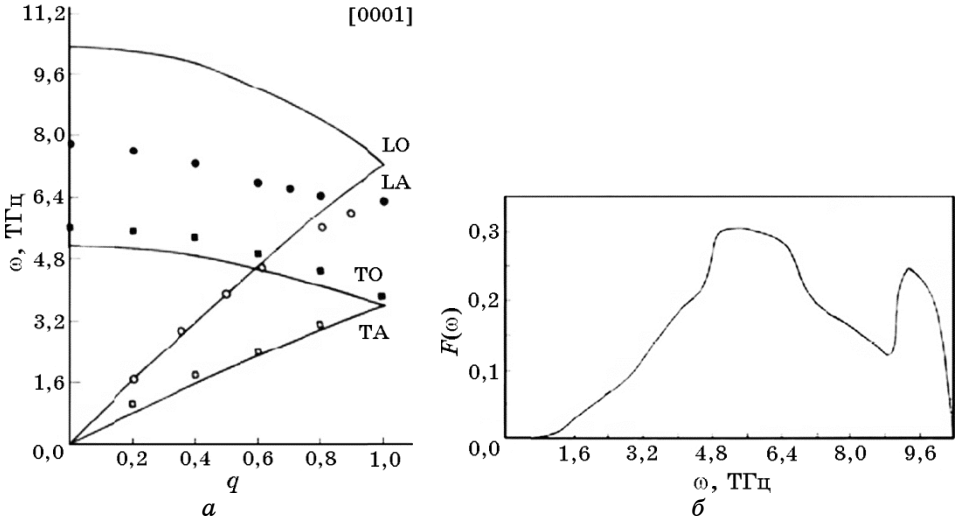

Рис. 16. Теоретичний розрахунок фононів у рутенії згідно роботи [46]. *а* — напрямок [0001], *б* — густина станів.[17]

частоти вищі, ніж розраховані для ТО-гілки, і відрізняються на 8%. Гілка LO вища за експериментальні частоти на 25% біля центру зони.

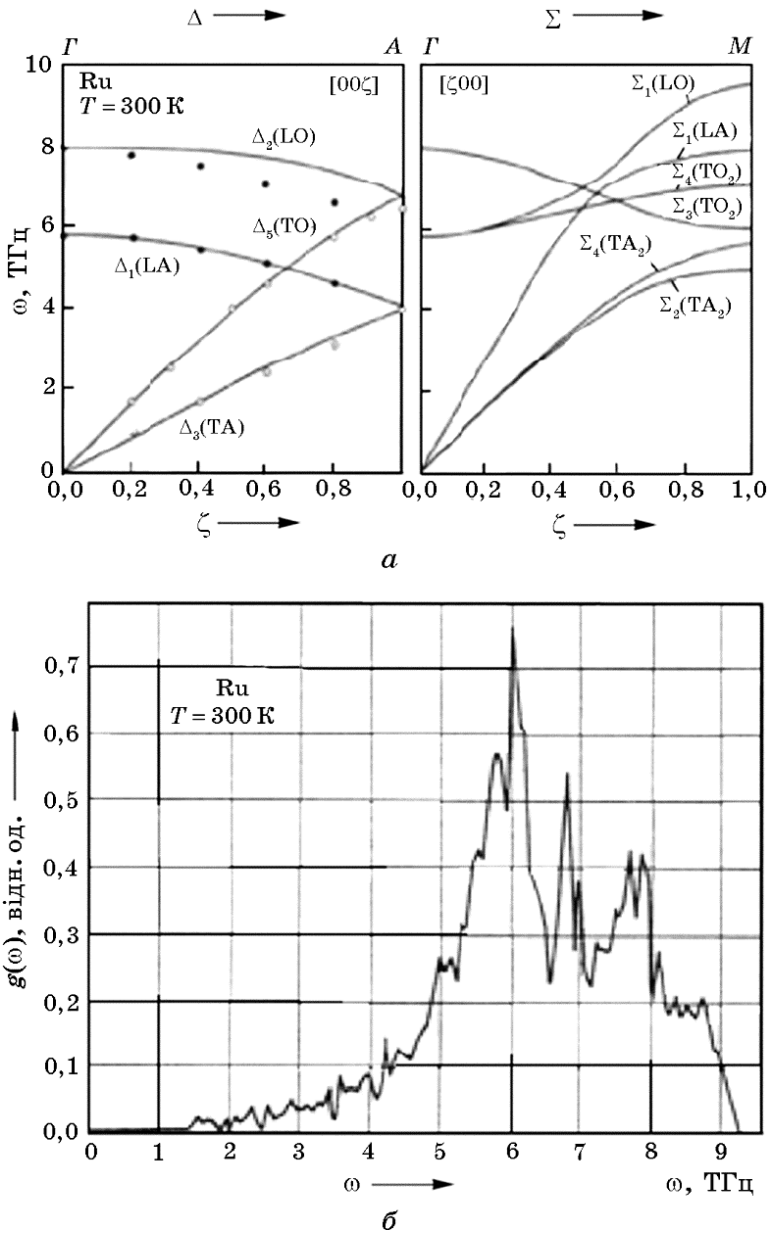

Рис. 17. Теоретичний розрахунок фононів в Ru згідно роботи [47], *а* — напрямки [0001] і [$10\bar{1}0$], *б* — густина станів.[18]

Всі вищезгадані відхилення призводять до появи високочастотного піку в області 9,7 ТГц, що істотно перевищує граничну частоту експериментальної густини фононних станів. Відсутні також піки в області 6,43 і 7,47 ТГц. Тим не менш, в низькочастотній області теоретичний розрахунок дає правильну особливість в околі 5,1 ТГц.

Найбільша узгодженість спостерігається з даними роботи [47], де при розрахунку міжатомової взаємодії враховувалися дві координаційні сфери, а для визначення силових постійних використовувалися експериментальні значення всіх модулів пружності C_{ij} і два значення граничних частот LO- та TO-фононів для напрямку [0001]. Проте навіть і в цьому випадку розрахунок дає завищене значення частот для поздовжніх оптичних коливань за деяких значень хвильового вектора (рис. 17, *а*), що проявляється на розрахунковій функції густини фононних станів у вигляді невеликої додаткової особливості на частотах, що перевищують граничну частоту експериментальної густини фононних станів (рис 17, *б*). Зазначимо також розбіжність основного низькочастотного піку на 6,06 ТГц з тим, що було одержано в експерименті.

Ну і, нарешті, порівняємо наш розрахунок з усім тим, про що було згадано раніше. Насамперед зазначимо хороший збіг розрахункових і експериментальних фононних гілок аж до виявлення «прогину» в точці 0,8 в напрямку [0001]. Далі, на графіку густи-

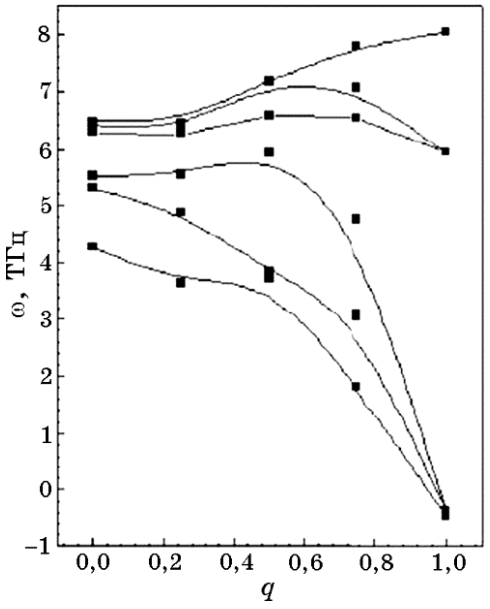

Рис. 18. Теоретично розраховані спектри у напрямку $[10\bar{1}0]$ для Ru.[19]

ни фононних станів (рис. 15, *а*) чітко видно 6 піків: 4,95, 5,6, 6,15, 6,6, 7,15, 7,4 ТГц. Добре видно, що перша, третя та шоста особливості досить точно збігаються з відповідними піками на експериментальному графіку (рис. 15, *б*). Ще один позитивний момент, про який варто згадати, полягає в тому, що гранична частота для розрахункової густини 8 МГц в точності збігається з тим, що одержано в експерименті.

Тепер звернемо увагу на різний характер в поведінці фононних гілок для напрямку $[10\bar{1}0]$ (ΓM) у нас (рис. 18) і в розрахунку [47] (рис. 17, *а*). Оскільки експериментальні значення частот для [0001] використовувалися для побудови модельної динамічної матриці, то фононний спектр у напрямку ΓM є своєрідним тестовим «полігоном» для перевірки всієї розрахункової моделі, використаної в роботі [47]. Виявлені відмінності свідчать про те, що експериментальні спектри у напрямку [0001] і модулі пружності C_{ij} є «неповним базисом» для правильного опису фононних частот у всіх точках Бріллюенової зони в рамках моделю [47].

11. ВИСНОВКИ

Використовуючи результати розрахунків електронної структури та фононних спектрів з урахуванням несферичних доданків кристалічного потенціялу, було одержано наступні важливі теоретичні результати.

Для ітрію розрахунок дає вельми реалістичну картину фононних спектрів для двох високосиметрійних напрямків — [0001] та $[10\bar{1}0]$. Невеликі відхилення, наприклад, переоцінка для поздовжньої акустичної гілки (LA) в напрямку [0001], можуть бути пояснені принциповою похибкою, що виникає при спробі описати багаточастинкові ефекти обміну та кореляції в рамках одночастинкової теорії LDA.

Для Tc точно відтворюється широка аномалія LO-гілки з центром у Г-точці. Єдиний механізм її формування — сильна взаємодія електронної підсистеми з поздовжніми оптичними фононними коливаннями.

У фононному спектрі Ru було відтворено Конову аномалію у точці $q = 0{,}8$ для LO-гілки фононного спектру (напрямок [0001]). Зроблено порівняльну аналізу з феноменологічним моделем, який при розрахунку міжатомової взаємодії враховував дві координаційні сфери, а для визначення силових постійних використовувалися експериментальні значення всіх модулів пружності C_{ij} і два значення граничних частот LO- та TO-фононів для напрямку [0001]. Порівняння з експериментальним графіком показує, що гранична частота фононного спектру завищена у розрахунковому феноменологічному моделю. Причина полягає у тому, що в

«припасувальній» схемі не було враховано фононні частоти у напрямку $[10\bar{1}0]$. Розрахунок за допомогою ПП ЛМТО дає інший графік для фононного спектру у напрямку ΓM та дуже добре відтворює експериментальну граничну фононну частоту.

Насамкінець зазначимо, що метода лінійного відгуку, що базується на ПП ЛМТО, являє собою справжній *ab initio* розрахунок, коли в якості «параметрів» використовується лише порядковий номер атомів у періодичній (Менделєєвій) таблиці. Звісно, тут накладаються обмеження у рамках використання наближення теорії локальної густини, яке є ключовим елементом всієї теорії.

Автор огляду вдячний Ользі Сергіївні Січкар за натхнення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: The Clarendon Press: 1954).
2. S. C. Vrati, N. Rani, D. K. Gupta, and H. C. Gupta, *Phys. Letters A*, **79**, No. 4: 342 (1980).
3. S. Lundqvist and N. H. March, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (New York–London: Plenum Press: 1983).
4. H. Wendel and R. M. Martin, *Phys. Rev. B*, **19**: 5251 (1979).
5. S. Yu. Savrasov, *Phys. Rev. Letters*, **69**, No. 19: 2819 (1992).
6. A. L. Giorgi and E. G. Szklarz, *J. Less-Common Metals*, **20**: 173 (1970).
7. A. L. Giorgi and B. T. Matthias, *Phys. Rev. B*, **17**: 2160 (1978).
8. W. L. McMillan, *Phys. Rev. B*, **167**: 331 (1968).
9. H. G. Smith and N. Wakabayashi, *Solid State Commun.*, **39**: 371 (1981).
10. *Mineral Commodity Summaries 2008* (Washington: U.S. Geological Survey: 2008).
11. J. J. Hamlin, V. G. Tissen, and J. S. Schilling, *Phys. Rev. B*, **73**: 094522 (2006).
12. F. A. Wittig, C. Probst, and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Letters*, **42**: 469 (1979).
13. H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Gotoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, S. Takeya, and K. Honda, *Phys. Rev. B*, **72**: 132103 (2005).
14. J. J. Hamlin and J. S. Schilling, *Phys. Rev. B*, **76**: 012505 (2007).
15. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**: B864 (1964).
16. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965).
17. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, No. 3: 385 (1951).
18. R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **61**: 689 (1989).
19. E. C. Svensson, B. N. Brockhouse, and J. M. Rowe, *Phys. Rev.*, **155**: 619 (1967).
20. R. E. DeWames, T. Wolfram, and G. W. Lehman, *Phys. Rev.*, **138**: A717 (1965).
21. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Mineola, NY: Dover Publications: 2008).
22. V. G. Vaks and K. Yu. Khromov, *JETP*, **106**, No. 1: 94 (2008).
23. N. J. Chesser and J. D. Axe, *Phys. Rev. B*, **9**: 4060 (1974).
24. J. C. Houmann and R. M. Nicklow, *Phys. Rev. B*, **1**: 3943 (1970).
25. V. G. Vaks and K. Yu. Khromov, *JETP*, **106**, No. 3: 495 (2008).
26. A. G. Every and A. K. McCurdy, *Second and Higher Order Elastic*

Constants of Crystals (Berlin: Group III of Landolt Börnstein: 1992), vol. **29a**.
27. R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.*, **115**: 1198 (1959).
28. S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.*, **58**: 1861 (1987).
29. S. Baroni, S. Gironcoli, and P. Giannozzi, *Phys. Rev. Letters*, **65**: 84 (1990).
30. S. M. Sichkar and V. N. Antonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 5: 565 (2011).
31. P. E. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **49**: 16223 (1994).
32. S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B*, **54**: 16487 (1996).
33. U. Barth and L. Hedin, *J. Phys. C*, **5**: 1629 (1972).
34. S. K. Sinha, T. O. Brun, L. D. Muhlestein, and J. Sakurai, *Phys. Rev. B*, **1**: 2430 (1970).
35. R. Heid and K. P. Bohnen, *Phys. Rev. B*, **60**: R3709 (1999).
36. A. A. Quong and B. M. Klein, *Phys. Rev. B*, **46**: 10734 (1992).
37. P. B. Allen, *Phonons and Superconducting Transition Temperature* (Amsterdam: North-Holland Publishing Company: 1980).
38. Z. P. Yin, S. Y. Savrasov, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B*, **74**: 094519 (2006).
39. N. Wakabayashi, S. K. Sinha, and F. H. Spedding, *Phys. Rev. B*, **4**: 2398 (1971).
40. S. M. Sichkar and V. N. Antonov, *physica status solidi (b)*, **249**, No. 11: 2118 (2012).
41. S. M. Sichkar and V. N. Antonov, *Low Temperature Physics*, **31**: 449 (2005).
42. J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **54**: 16533 (1996).
43. A. A. Zakharov, M. G. Zemlyanov, M. N. Mikheeva, G. F. Syrykh, and M. B. Tsetlin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **88**: 1402 (1985) (in Russian).
44. S. M. Sichkar and V. N. Antonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 1: 31 (2007).
45. A. A. Zakharov, S. N. Krainyukov, A. V. Khotkevich, M. B. Tsetlin, Yu. L. Shitikov, M. G. Zemlyanov, M. N. Mikheeva, I. K. Yanson, V. A. Elenskii, and G. P. Kovtun, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **91**: 343 (1986) (in Russian).
46. R. R. Rao and A. Ramanand, *J. Low Temp. Phys.*, **27**: 837 (1977).
47. R. R. Rao and J. V. Murthy, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group 3. Crystal and Solid State Physics, Metals: Phonon States, Electron States and Fermi Surfaces* (New York: Springer–Verlag: 1981), vol. **13**.

[*] *G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Acad. Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv-142, Ukraine*

[1] Fig. 1. Unit cell of h.c.p.-lattice.
[2] Fig. 2. The differences in location of atoms in h.c.p. (left) and f.c.c. (right) structures.
[3] TABLE 1. Parameters calculated by FP LMTO method.
[4] Fig. 4. Phonon spectrum in the $[10\bar{1}0]$ direction. Open circles—experimental data from [34].
[5] Fig. 3. Phonon spectrum in the [0001] direction. Open circles—experimental data from [34]. Phonon branches: TA—transverse acoustic, LA—longitudinal acoustic, TO—transverse optical, LO—longitudinal optical.
[6] Fig. 5. Calculated density of phonon states.
[7] Fig. 6. Density of phonon states in accordance with Sinha [34].
[8] Fig. 8. Phonon spectrum for $[10\bar{1}0]$ direction.
[9] Fig. 7. Phonon spectrum for the [0001] direction. Black solid triangles—experimental data

in accordance with Wakabayashi [39]. White open squares—our calculation.

[10] Fig. 9. Theoretically calculated density of phonon states $F(\omega)$.

[11] Fig. 10. The density of phonon states according to Wakabayashi [39].

[12] Fig. 11. Dispersion curves of the phonon spectra of technetium for ΓA [0001], ΓM [$10\bar{1}0$], and AL [$10\bar{1}1/2$] directions. Open triangles—the experimental points from [9].

[13] Fig. 12. The density of phonon states: calculation (*1*) and experiment [43] (*2*).

[14] Fig. 13. Partial broadening of the phonon lines $\gamma_{q\nu}$ in [0001] direction.

[15] Fig. 14. The calculated phonon spectrum for the [0001] direction and experimental points (open circles) obtained in [9].

[16] Fig. 15. Density of phonon states: *а*—obtained in calculation, *б*—from [45]. Solid and dash lines correspond to the samples of 9 mm and 4 mm thickness, respectively.

[17] Fig. 16. Theoretical calculation of phonons in ruthenium according to [46]. *а*—spectrum along [0001] direction, *б*—the density of states.

[18] Fig. 17. The theoretical calculation of phonons in Ru from [47], *а*—spectra along [0001] and [$10\bar{1}0$] directions, *б*—the density of states.

[19] Fig. 18. Theoretically calculated spectrum in [$10\bar{1}0$] direction for Ru.