

第一性原理计算 $X\text{HfO}_3$ ($X = \text{Ba}, \text{Sr}$) 的结构、 弹性和电子特性 *

宇 霄¹⁾ 罗晓光²⁾ 陈贵锋¹⁾ 沈 俊¹⁾ 李养贤¹⁾ †

1) 河北工业大学材料学院 (天津 300130)

2) 燕山大学材料科学与工程学院 (秦皇岛 066004)

(2006 年 12 月 6 日收到 2007 年 2 月 2 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了钙钛矿结构的 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的基态性质 , 包括优化后的晶格常数、弹性常数、体弹性模量、剪切模量、态密度、能带结构和电荷密度 . 计算结果表明 BaHfO_3 和 SrHfO_3 具有比较大的体弹性模量 , 它们都是间接带隙的半导体材料 , Ba 或 Sr 原子与 HfO_3 基团之间形成的化学键主要是离子键 , 而 Hf 原子与 O 原子之间形成的主要还是共价键 .

关键词 : 第一性原理 , 钙钛矿结构 , 体弹性模量 , 价键

PACC : 7115H , 3120R

1. 引言

在过去的几十年中 , 人们对钙钛矿结构的氧化物进行了大量的实验研究和理论研究 . 由于钙钛矿结构具有相对简单的晶体结构及特殊的性能 , 钙钛矿结构的材料在铁电 , 半导体 , 超导体 , 催化反应以及热电等领域中都有广泛的应用 . 钙钛矿结构是晶体学中非常引人注目的结构 , 重要陶瓷氧化物如钛酸钙、钛酸钡、钛酸铅等都属于钙钛矿结构 .

在标准钙钛矿结构 ($AB\text{O}_3$) 中 , A 离子和 O 离子共同构成近似的立方密堆积结构 , 其对称性较同种原子构成的最紧密堆积的结构对称性要低 , A 离子有 12 个氧配位 , B 离子有 6 个氧配位 , 每个氧离子有 6 个阳离子 ($4A - 2B$) 连接 , 配位数为 6 , 这 6 个阳离子占据着由氧离子形成的全部氧八面体空隙 .

碱土铪酸盐如 BaHfO_3 和 SrHfO_3 等也是钙钛矿结构 , 具有高熔点、高热膨胀系数和耐腐蚀、热传导率低等特点 , 如 BaHfO_3 的熔点为 2893 K^[1] , 而 SrHfO_3 的熔点高达 3200 K^[2,3] . 利用这些优点 , 可以在高温合金表面制备一层热障涂层 (thermal barrier coating , TBC) , 这样可以提高燃气轮机的工作效率和

延长发动机的寿命 , 在航空、航天、电力和汽车动力等方面都有广泛的应用 .

在实验方面人们对 BaHfO_3 和 SrHfO_3 已经有了些研究 , 例如 Kennedy 等人^[4] 研究了不同温度下 SrHfO_3 的结构相变 , 发现随着温度的升高 , 材料依次属于正交晶系、四方晶系、立方晶系 ; Maekawa 等人^[5] 研究了 BaHfO_3 的一些热学和力学性质 . 在理论计算方面 , Kitamura 等人^[6] 使用 SCC-XHTB (self-consistent-charge extended Huckel tight-binding) 方法研究了 BaHfO_3 , SrHfO_3 等一系列钙钛矿化合物的电子结构 . Stachiotti 等人^[7] 对 SrHfO_3 的铁电非稳定性进行了第一性原理研究 . 但迄今为止 , 人们对 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的结构、电子和弹性特性还没有系统的理论研究 . 因此 , 本文使用第一性原理研究方法详细计算了碱土铪酸盐 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的结构、弹性和电子特性 .

2. 计算方法和模型

本文采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件来研究并比较 BaHfO_3 和 SrHfO_3 两种化合物 . 其中原子赝势采用的是 Vanderbilt 超软赝势 , 电子波函数取截

* 国家自然科学基金 (批准号 50472034) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号 20050080006) 资助的课题 .

† E-mail : admat@jmail.hebut.edu.cn

断能为 380 eV 的平面波基矢展开, 第一布里渊区中的 k 点分割为 $6 \times 6 \times 6$ 的格点, 交换相关函数由 GGA/PBE 来处理。计算模型选用的是以 Hf 原子为中心的标准钙钛矿晶胞, 空间群为 $Pm-3m$, 见图 1。其中 BaHfO_3 使用的晶格常数为 $a = 4.171 \text{ \AA}$, 它是 Maekawa^[5] 利用 X 射线衍射在室温下测得的立方结构的晶格常数, SrHfO_3 使用的晶格常数为 $a = 4.069 \text{ \AA}$, 它是 Hoffmann^[8] 室温下测得的立方结构的晶格常数。模型建立后, 本文采用 BFGS 算法对结构进行了几何优化, 以得到能量最低时的晶体结构。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

几何优化后的两种化合物的晶格常数列于表 1。 BaHfO_3 的晶格常数 $a = 4.310 \text{ \AA}$ 与实验测得的 $a = 4.171 \text{ \AA}$ 非常接近, SrHfO_3 的晶格常数 $a = 4.269 \text{ \AA}$ 与实验测定的 $a = 4.069 \text{ \AA}$ 也是非常接近的, 其误差分别为 3% 和 5%, 这说明本文使用的算法及参数选择是合理的。几何优化后得到的 BaHfO_3 的晶格常数略大于 SrHfO_3 的晶格常数, 这是由于 Ba 与 Sr 相比具有较大的离子半径, 当较大的 Ba 离子替换 Sr 离子后, 晶体的晶格常数会有所增加。

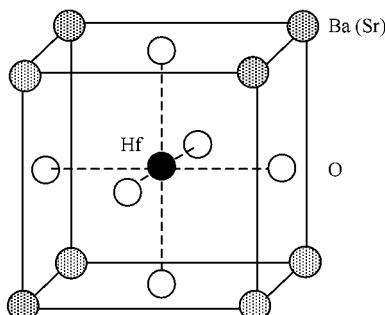


图 1 立方 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的晶胞结构

表 1 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的晶格常数 a , 弹性常数 C_{ij} , 体模量 B 和剪切模量 G 的计算结果

材料	BaHfO_3		SrHfO_3	
方法	计算	实验 ^[5]	计算	实验 ^[9]
$a/\text{\AA}$	4.310	4.171	4.269	4.069
C_{11}/GPa	317.5	-	371.3	-
C_{12}/GPa	26.6	-	60.8	-
C_{44}/GPa	74.3	-	60.9	-
B/GPa	123.6	-	164.3	-
G/GPa	97.6	79.5	89.5	-

3.2. 弹性特性

对于各向同性的立方晶胞, 其平均体弹性模量等于 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, 其平均剪切模量则有 2 种不同的计算方法, 一种是 Voigt^[10] 提出的在晶粒边界上的基于应力连续性的假设来计算的 G_V , 另一种是 Reuss^[11] 提出的在晶粒边界上的应变连续性来计算的 G_R , 而实验上得到的 G 一般为 G_V 和 G_R 的算术平均值,

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \quad (1)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}}, \quad (2)$$

$$G = (G_V + G_R)/2. \quad (3)$$

表 1 列出了计算后得到的 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的弹性常数, 体弹性模量以及剪切模量。经过比较发现, 晶格参数越大, 体弹性模量就越小。这可以解释为 A 离子半径大小不同造成的, 当较大的 Ba 离子替换 Sr 离子后, 晶格常数增加, 晶体的可压缩性也增加, 所以体弹性模量减小。Vanderbilt^[12] 也在不同的 ABO_3 晶体中表明了这种趋势。由于实验测量的 G 使用的是多晶的样品, 包括缺陷和孔洞, 而本文计算的则是完美的晶体, 因此得到的 G 与实验值有些差异。机械稳定性是晶体存在的重要条件, 对于立方晶体, 其弹性常数应该遵循下面的限制^[13]: $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ 。表 1 计算得到的 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的弹性常数值均满足如上的稳定性条件, 因此它们的晶体结构都是稳定的。

3.3. 电子特性

3.3.1. DOS

BaHfO_3 和 SrHfO_3 的态密度 (density of states, DOS) 及部分态密度 (partial density of states, PDOS) 分别列于图 2 至图 4。在 PDOS 图中, 由于 BaHfO_3 中的 Hf 和 O 的 PDOS 图与 SrHfO_3 中的结果相似, 本文只给出了 BaHfO_3 中的 Hf 和 O 的 PDOS 图。从图 2 中总的 DOS 谱可以看到, 在 -5 eV 到 15 eV 之间, BaHfO_3 和 SrHfO_3 具有极其相似的态密度。从 BaHfO_3 的 PDOS 图中可以看到, BaHfO_3 和 SrHfO_3 在价带顶 -5 eV 到费米面之间的一系列非常相似的 DOS 谱, 其主要是由 O 的 2p 轨道贡献的, Hf 的 5d 轨道也有少量贡献。Hf 的 5d 轨道的成分在成键区出现意味着这

两种化合物中 Hf 5d—O 2p 之间形成了共价键。在费米面以上, BaHfO₃ 和 SrHfO₃ 也具有非常类似的 DOS 谱, 从相应的 PDOS 图中可以发现这是由 Hf 的 5d 轨道与 Ba 的 6s, 5d 轨道杂化或者与 Sr 的 5s, 4p 轨道杂化后贡献的。

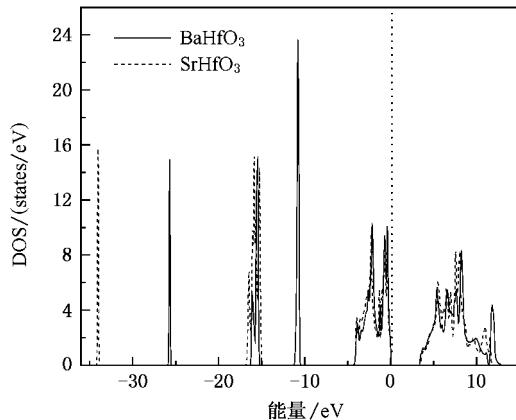


图 2 BaHfO₃ 和 SrHfO₃ 的 DOS 图

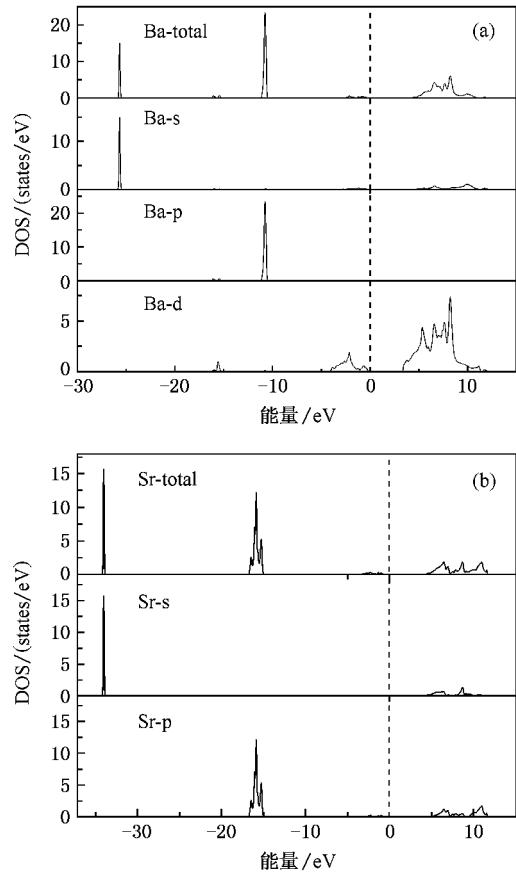


图 3 BaHfO₃ 中的 Ba(a) 和 SrHfO₃ 中的 Sr(b) 的 PDOS 图

在能量更低的区域(−35—−10 eV), BaHfO₃ 的

DOS 谱中有三个尖锐的峰存在。从 PDOS 谱中可发现, 价带中 −27 eV 至 −25 eV 处的比较尖锐的峰是由 Ba 的 6s 轨道贡献的; 在 −17 eV 至 −15 eV 处的峰则主要是由 O 的 2s 轨道贡献的, 同时 Hf 的 6s, 5p, 5d 轨道也有少量贡献; 在 −12 eV 至 −10 eV 处的尖锐峰主要是由 Ba 的 5p 轨道贡献的, 还有少量 Hf 的 6s, 5p, 5d 轨道和 O 的 2s 轨道的贡献。

与 BaHfO₃ 的结果不同, SrHfO₃ 的 DOS 谱在同一区域(−35—−10 eV)只有两个峰存在。从相应的 PDOS 图中可以看到, 在能量 −35 eV 至 −33 eV 之间的峰是由 Sr 的 5s 轨道贡献的; 在能量为 −17 eV 至 −15 eV 之间的峰主要是由 Sr 的 4p 轨道和 O 的 2s 轨道贡献的, 同时 Hf 的 6s, 5p, 5d 轨道也有少量贡献。

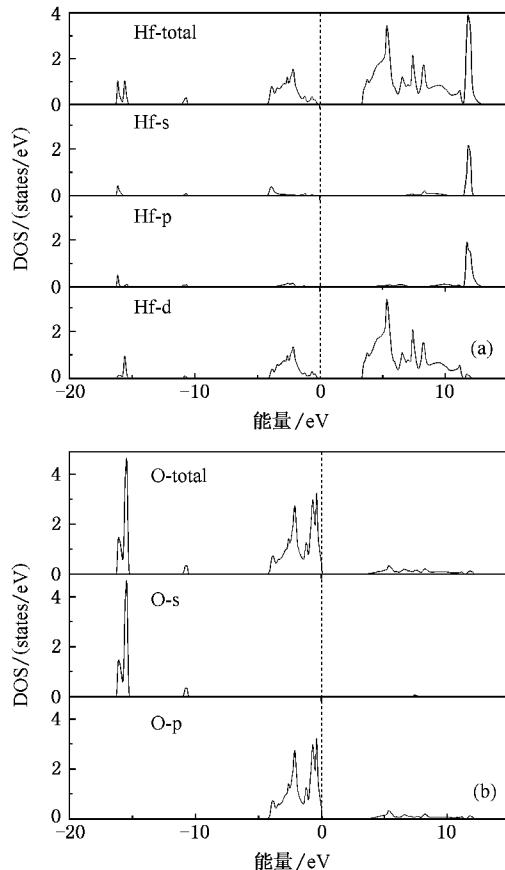


图 4 BaHfO₃ 中的 Hf 的分态密度图(a)和 O 的分态密度图(b)

3.3.2. 能带结构

BaHfO₃ 和 SrHfO₃ 的能带结构列于图 5。从图中可看出, 这两种材料都是间接带隙的半导体, 其能隙分别为 3.1 eV 和 3.2 eV, 它们的导带底均在 Γ 点, 价带顶均在 R 点。BaHfO₃ 和 SrHfO₃ 的价带在 −5—0

eV 处看起来很相似,这主要是由 O 的 $2p$ 轨道与 Hf 的 $5d$ 轨道杂化所引起的。它们的导带却呈现出一定的不同,这是由于 Ba 的 $5d$ 轨道和 Sr 的 $4p$ 轨道分别与 Hf 的 $5d$ 轨道的杂化程度不一样,Ba 的 $5d$ 轨道与 Hf 的 $5d$ 轨道的杂化程度要高一些。这一点从 PDOS 谱图也可以看出。

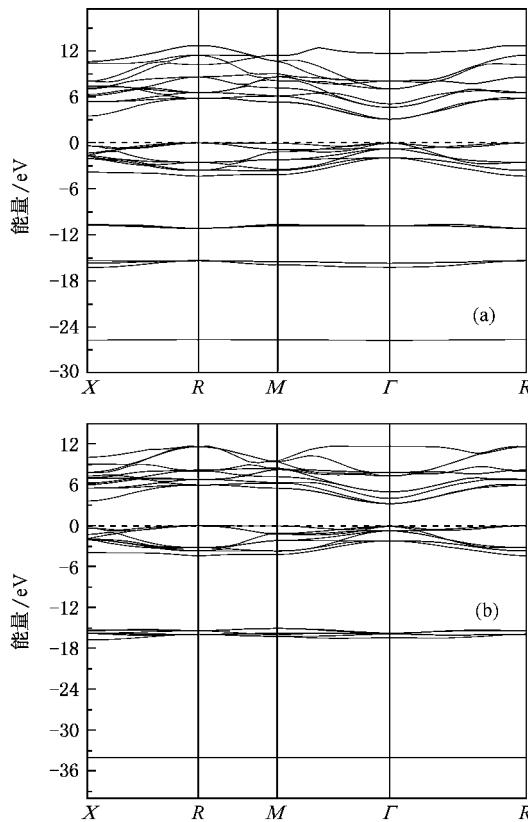


图 5 BaHfO_3 (a) 和 SrHfO_3 (b) 的能带结构图

3.3.3. 电荷密度分布

图 6 列出了 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的(110)晶面的电荷密度分布图,图中颜色越深表示电子密度越高。在电荷密度分布图中,形成离子键时电荷向负离子集中,而形成共价键时电荷则向成键区集中。从图中可看出,Hf 原子和 O 原子之间存在明显的电子云重叠,它们之间形成的主要是共价键,这是由于 Hf 的 $5d$ 与 O 的 $2p$ 轨道杂化而造成的,这就解释了为什么 BaHfO_3 和 SrHfO_3 具有较高的体弹性模量。而 Ba 原子或 Sr 原子周围的电荷分布是孤立的,没有电子云重叠,这表明 Ba 原子或 Sr 原子与 HfO_3 基团之间

形成的化学键主要是离子键。这与 DOS 图和能带结构的结果是一致的。

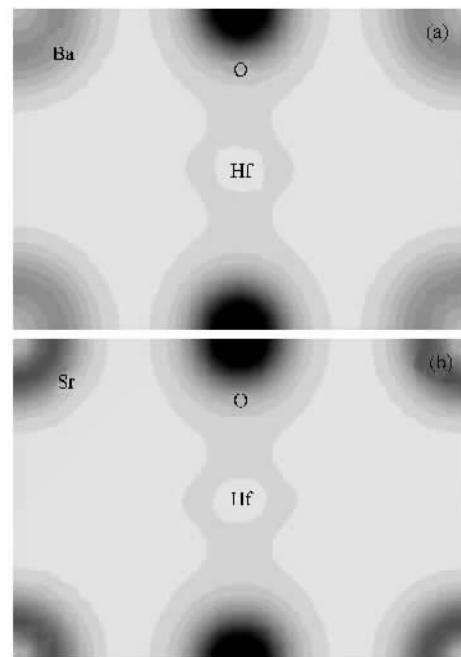


图 6 BaHfO_3 (a) 和 SrHfO_3 (b) 的(110)晶面的电荷密度图

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了 BaHfO_3 和 SrHfO_3 的弹性特性和电子特性。计算结果表明:由于 Ba 与 Sr 相比具有较大的离子半径,因此 BaHfO_3 的晶格常数略大于 SrHfO_3 的晶格常数。 SrHfO_3 的体弹性模量大于 BaHfO_3 的体弹性模量。 BaHfO_3 和 SrHfO_3 都具有比较高的体弹性模量,这是由于其结构中 Hf $5d$ —O $2p$ 之间存在共价键。能带结构计算结果表明 BaHfO_3 和 SrHfO_3 均为间接带隙的半导体材料,其能隙值分别为 3.1 eV 和 3.2 eV。DOS 分析结果表明导带是由 Hf 的 $5d$ 轨道与 Ba 的 $6s$ $5d$ 轨道杂化或者与 Sr 的 $5s$ $4p$ 轨道杂化后贡献的,而价带主要是由 O 的 $2p$ 轨道贡献的。电荷密度分布则表明 Ba 原子或 Sr 原子与 HfO_3 基团之间形成的化学键主要是离子键,而 Hf 原子与 O 原子之间形成的主要是共价键。



- [1] Jorba M P , Tilloca G , Collongues R 1964 *Int. Symp. Magnetohydrodyn. Elec. Power Gen.* **3** 1185
- [2] Yamanaka S , Maekawa T , Muta H et al 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 3484
- [3] Yamanaka S , Maekawa T , Muta H et al 2004 *J. Alloys Compd.* **381** 295
- [4] Kennedy B J , Howard C J , Chakoumakos B C 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2972
- [5] Maekawa T , Kurosaki K , Yamanaka S 2006 *J. Alloys Compd.* **407** 44
- [6] Kitamura M , Chen H 1998 *Ferroelectrics* **210** 1
- [7] Stachiotti M G , Fabricius G , Alonso R et al 1998 *Phys. Rev. B* **58** 8145
- [8] Hoffman A 1935 *Z. Phys. Chem.* **28B** 65
- [9] Hellwege K H , Hellwege A M 1969 *Ferroelectrics and Related Substances* (Berlin : Springer Verlag) group III
- [10] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig : Taubner)
- [11] Reuss A , Angew Z 1929 *Math. Mech.* **9** 49
- [12] King-Smith R D , Vanderbilt D 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5828
- [13] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals* (Oxford : Oxford University Press)

First principle calculation of structural , elastic and electronic properties of $X\text{HfO}_3$ ($X = \text{Ba} , \text{Sr}$)^{*}

Yu Xiao¹⁾ Luo Xiao-Guang²⁾ Chen Gui-Feng¹⁾ Shen Jun¹⁾ Li Yang-Xian¹⁾[†]

1) School of Materials Sciences and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China)

2) College of Material Science and Engineering , Yanshan University , Qinhuangdao 066004 , China)

(Received 6 December 2006 ; revised manuscript received 2 February 2007)

Abstract

Perovskite-type BaHfO_3 and SrHfO_3 are studied using the first principle density functional method. The lattice parameters , elastic constants , bulk and shear moduli , density of states , band structures and charge densities of BaHfO_3 and SrHfO_3 are calculated after structural relaxation . The calculation results show that both BaHfO_3 and SrHfO_3 are indirect semiconductors with relatively higher bulk moduli . In the unit cell , the ionic bond is formed between Sr(Ba) atom and HfO_3 , while the covalent bond is formed between Hf atom and O atom .

Keywords : first principle , perovskite structure , bulk modulus , valence-bond

PACC : 7115H , 3120R

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472034) , and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20050080006).

† E-mail : admat@jsmail.hebut.edu.cn