

# Mg<sub>2</sub>Sn 电子结构及热力学性质的第一性原理计算\*

刘娜娜<sup>1)†</sup> 宋仁伯<sup>1)</sup> 孙翰英<sup>2)</sup> 杜大伟<sup>1)</sup>

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) 淄博职业学院, 山东 255001)

(2008 年 4 月 3 日收到, 2008 年 6 月 5 日收到修改稿)

采用基于第一性原理的赝势平面波方法系统地计算了 Mg<sub>2</sub>Sn 基态的电子结构、弹性常数和热力学性质. 计算结果表明 Mg<sub>2</sub>Sn 的禁带宽度为 0.1198 eV. 运用线性响应方法确定了声子色散关系和态密度, 得出 Mg<sub>2</sub>Sn 的热力学性质如等容比热和德拜温度. 计算 Mg<sub>2</sub>Sn 的热导率并与实验数据相比较.

关键词: 第一性原理, 电子结构, 弹性常数, 热力学性质

PACC: 7115M, 7125, 6220D, 6550

## 1. 引 言

半导体 Mg<sub>2</sub>Sn 具有反萤石结构, 空间群为 *Fm3m* (No. 255), 晶格常数为 0.676 nm. 在萤石型结构中每个立方原始单胞中 Sn<sup>4+</sup> 离子位于 (0, 0, 0) 位置, Mg<sup>2+</sup> 离子位于 ±(1/4, 1/4, 1/4) 位置. 每个 Sn<sup>4+</sup> 离子的配位数是 8, 每个 Mg<sup>2+</sup> 离子位于 Sn<sup>4+</sup> 离子组成的四面体中心. 其晶体结构如图 1 所示. Mg<sub>2</sub>Sn 已被证明是一种高性能的热电材料, 耐腐蚀, 耐高温, 具有高的 Seebeck 系数, 高的电导率和低的热导率, 是一种新型环境半导体材料<sup>[1-3]</sup>.

决定半导体光电特性的本质为其电子结构, 因此研究 Mg<sub>2</sub>X (X = Si, Sn, Ge) 能带结构的计算成为计算材料领域的研究热点. Au-yang<sup>[4]</sup> 对 Mg<sub>2</sub>Sn 的电子结构和光学性质进行计算, 得到 Mg<sub>2</sub>Sn 的禁带宽度为 0.64 eV. Scouler<sup>[5]</sup> 计算 Mg<sub>2</sub>Sn 的禁带宽度为 0.23 eV. Davis 等<sup>[6]</sup> 对 Mg<sub>2</sub>Sn 的弹性常数和晶格动力学进行了研究. Kearney<sup>[7]</sup> 对 Mg<sub>2</sub>Sn 室温下的晶格动力学进行了研究. 但是对于运用第一性原理计算声子色散关系, 声子态密度和热力学性能还没有具体的报道.

本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法, 对 Mg<sub>2</sub>Sn 的能带结构、态密度、弹性常数和热力学性质等进行了全面计算, 并对其机理进行详细分析. 计

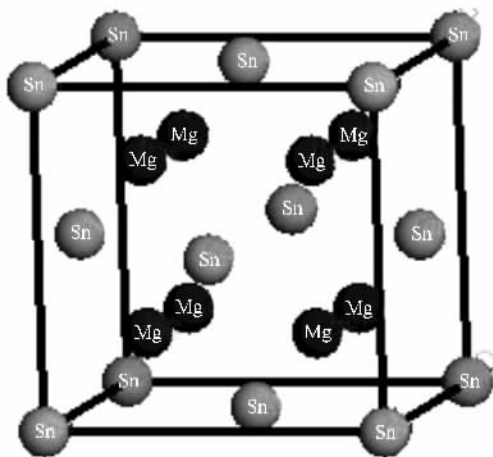


图 1 Mg<sub>2</sub>Sn 的晶体结构示意图

算得到等容比热、德拜温度和热导率并和以前的实验数据相比较.

## 2. 计算过程参数的选择

本文的计算是基于密度泛函理论的第一性原理方法, 利用了美国 Accelrys 公司 Material Studios 4.0 软件中的量子力学模块 CASTEP 软件包 (Cambridge Serial Total Energy Package in Material Modeling, Accelrys) 完成. CASTEP 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序. 利用总能量的平面波赝

\* 国家自然科学基金 (批准号 50504002) 资助的课题.

† E-mail: liunana549@yahoo.com.cn

势方法,将离子势用赝势替代,电子波函数通过平面波基组展开,电子-电子相互作用的交换和相关势由广义梯度近似(GGA)进行校正,它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法.能带计算中建立原胞其中包括一个分子单元,能量截断值(Ultrafine)为 330 eV,自恰计算(SCF)的收敛精度(fine)为  $10^{-6}$  eV/atom,在倒易空间中第一布里渊区  $k$  点的选取密度(fine)  $4 \times 4 \times 4$ ,  $k$  点的间隔为  $0.5 \text{ nm}^{-1}$ ,选用超软心赝势(UltraSoft).声子散射的计算采用 Hamann 等提出的模守恒赝势(Norm-Conserving),能量截断值(Medium)为 200 eV,自恰计算(SCF)的收敛精度

(Ultrafine)为  $10^{-6}$  eV/atom,  $k$  点的选取密度(Coarse)  $2 \times 2 \times 2$ ,  $k$  点的间隔为  $0.34 \text{ nm}^{-1}$  [8].

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 电子结构

通过计算得到  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  沿布里渊高对称点方向的能带结构和总态密度如图 2,其中虚线代表费米能级.第一布里渊区中高对称  $k$  点在价带顶  $E_v$  和导带底  $E_c$  的特征能量值见表 1.

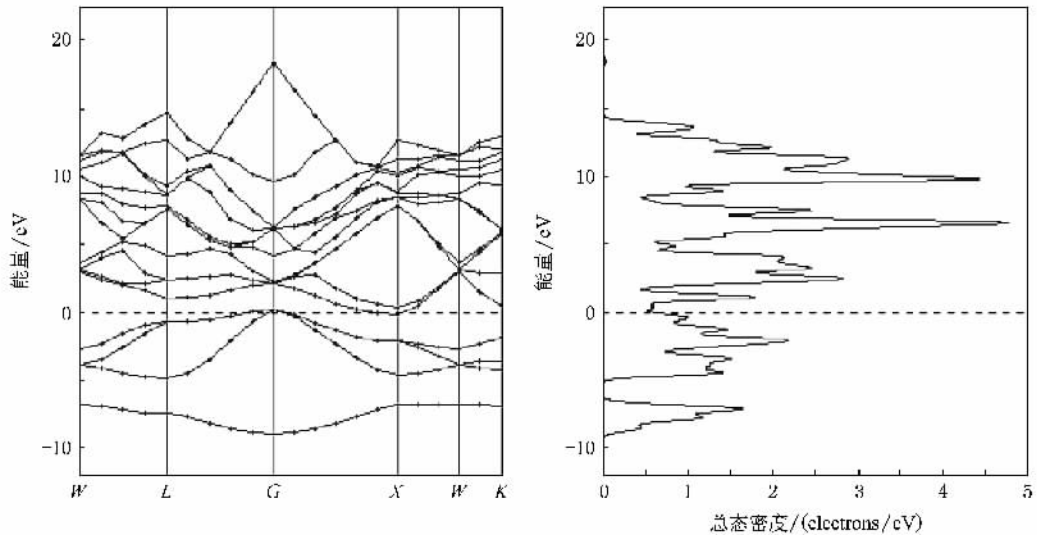


图 2  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  能带结构及总态密度

$\text{Mg}_2\text{Sn}$  能带价带的最高点和导带的最低点不在同一个  $k$  点处,而是价带在  $G$  点得到最大值  $0 \text{ eV}$ ,导带在  $X$  点取得最小值  $0.1198 \text{ eV}$ ,所以  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  是具有  $G_v - X_c$  带隙为  $0.1198 \text{ eV}$  的间接能隙.能隙的宽度在能带的分析中占据很重要的位置,从表 2 中可以看出导带底能带(宽度为  $2.862 \text{ eV} - 0.1198 \text{ eV}$ )比

价带顶的能带(宽度为  $-2.571 \text{ eV} - 0 \text{ eV}$ )宽,即在能带图中起伏较大,说明处于导带底能带中的电子有效质量较小,非局域程度较大,组成这条能带的原子轨道扩展性强.分析能带图可以得出导带底的电子有效质量小于价带顶的空穴有效质量,所以  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  是轻电子,重空穴的间接能隙半导体材料.

表 1  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  第一布里渊区中高对称  $k$  点在价带顶  $E_v$  和导带底  $E_c$  的特征值(eV)

		W	L	G	X	W	K
$\text{Mg}_2\text{Sn}$	$E_v/\text{eV}$	-2.571	-0.805	0	-2.0647	-2.571	-1.743
	$E_c/\text{eV}$	2.862	0.854	1.602	0.1198	2.862	0.508

图 3 为  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  的总态密度和  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  各亚层电子的能态密度.对于总态密度,单位是 electrons/(cell eV),对于各亚层电子的能态密度,单位是 electron/(atom eV).从图 3 可以看出, $\text{Mg}_2\text{Sn}$  的价带主要分为两个区,  $-8.6 - 7.2 \text{ eV}$  低能段和  $-4.6 - 0 \text{ eV}$  高

能段,从图 2 的能带结构中也可以看出,在能量为  $-8 \text{ eV}$  处有一条能带对应于价带的低能段,其余几条靠近费米能级的能带对应于高能段.显然  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  价带在低能段的贡献主要来源于 Mg 的  $3s$  和 Sn 的  $5s$  态电子,并有少量的 Mg 的  $3p$  态电子的贡献.

Mg<sub>2</sub>Sn 价带在能段的贡献主要来源于 Mg 的 3s 3p 态电子和 Sn 的 5p 态电子的贡献. Mg<sub>2</sub>Sn 导带主要由 Mg 的 3s 3p 态电子构成, Sn 的 5s 5p 态电子贡献相对较小.

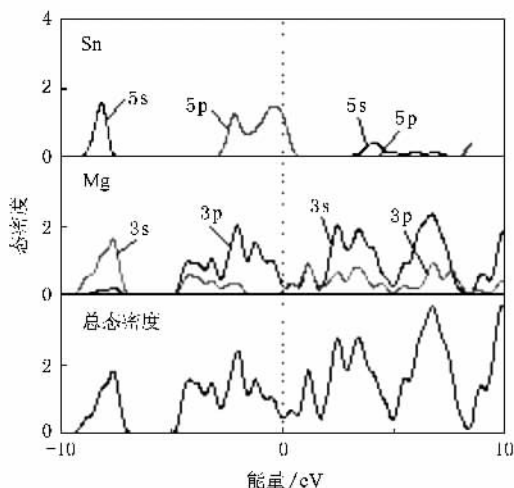


图3 Mg<sub>2</sub>Sn 的总态密度和 Mg, Sn 亚层电子的态密度

### 3.2. 弹性常数

弹性性质跟晶体的许多固态性质都紧密相关, 如状态方程、比热容、德拜温度和熔点等. 它在地球物理学、材料科学、化学以及物理学等领域都是一个重要的研究对象. 从弹性常数, 我们能获得关于晶体各向异性特点以及晶体结构的稳定性等方面的重要信息. 利用弹性常数也是计算德拜温度的方法之一. Mg<sub>2</sub>Sn 立方晶格的弹性刚度张量  $C_{ij}$  有 3 个独立分量  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$ . 计算出的 Mg<sub>2</sub>Sn, Mg<sub>2</sub>Si 和 Mg<sub>2</sub>Ge 的  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$  如表 2 所示.

表 2 计算得到的 Mg<sub>2</sub>Sn 的弹性常数, 与实验数据和 Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Ge 相比较

弹性常数	Mg <sub>2</sub> Si	Mg <sub>2</sub> Ge	Mg <sub>2</sub> Sn	
			计算值	实验数据
$C_{11}/\text{GPa}$	118.82	117.9	81.095	82.4 <sup>[9]</sup>
$C_{12}/\text{GPa}$	22.27	23.0	20.16	20.8 <sup>[9]</sup>
$C_{44}/\text{GPa}$	44.96	46.5	34.85	36.6 <sup>[9]</sup>
$S$	1.07	1.02	0.87	
体弹性模量 $B/\text{GPa}$			43.73	
剪切模量 $G/\text{GPa}$			31.7	

Mg<sub>2</sub>Sn 的体弹性模量和德拜温度可以由 (1) — (7) 式求得. 根据 Voigt<sup>[10]</sup> 近似, 剪切模量  $G$ , 跟晶体

的弹性常数  $C_{ij}$  之间有如下关系:

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

根据 Reuss<sup>[11]</sup> 近似, 剪切模量  $G_R$  跟晶体的弹性常数  $C_{ij}$  之间有如下关系:

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

Hill<sup>[12]</sup> 证明, Voigt 和 Reuss 的方程描绘的分别是真正的晶体常数的上限和下限. 他指出, 多晶体模量刚好是 Voigt 和 Reuss 所给出的算术平均值如下:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (3)$$

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

压缩波速  $v_1$  和剪切波速  $v_s$ , 可以表示为

$$v_1 = \sqrt{\frac{\left(B + \frac{4}{3}G\right)}{\rho}}, \quad v_s = \sqrt{\frac{G_H}{\rho}}. \quad (5)$$

从以上两个公式可以得到平均声速

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_1^3} \right) \right]^{-1/3}. \quad (6)$$

德拜温度可以从平均声速  $v_m$ <sup>[13]</sup> 得到, 即

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (7)$$

其中  $\hbar$  是普朗克常数,  $k$  是波耳兹曼常数,  $N_A$  是阿佛伽德常数,  $n$  是每个原胞中原子个数,  $M$  是原胞中分子的质量,  $\rho$  ( $= M/V$ ) 是密度. 在零压, 温度为 300 K 时, 得到的德拜温度为 277 K.

各向同性系数可由 (8) 式得到, 如下:

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

由 (8) 式求得 Mg<sub>2</sub>Sn 的各向同性系数为 0.87. 从表 2 看, Mg<sub>2</sub>Sn 的弹性常数和同族 Mg<sub>2</sub>Si 和 Mg<sub>2</sub>Ge 的有所不同. Mg<sub>2</sub>Sn 弹性常数尤其是  $C_{11}$  较小, 这说明它的各向同性比 Mg<sub>2</sub>Si 和 Mg<sub>2</sub>Ge 差.

### 3.3. Mg<sub>2</sub>Sn 的等容比热和德拜温度

Mg<sub>2</sub>Sn 第一布里渊的色散关系和声子的态密度示于图 4 中. 因为在 Mg<sub>2</sub>Sn 晶体的原胞中有两个锡原子, 所以有 3 支声学波和 6 支光学波. 从图 4 中的声子色散关系可以看出, 当波束  $k$  趋于零时, 有三支晶格振动波的谐振频率也趋于零. 这三支晶格振动波称之为声学波, 其中两支是横波, 一支是纵波, 其余六支晶格振动波称为光学波. 由计算得出

Mg<sub>2</sub>Sn 在 G 点光学波的频率分别为 195 cm<sup>-1</sup>, 224 cm<sup>-1</sup>和 231 cm<sup>-1</sup>.

在准谐近似下, Mg<sub>2</sub>Sn 的声子态密度可以用来

探讨其热力学性质对温度的依赖性. Baroni<sup>[14]</sup>对此进行了研究.

等容比热 (c<sub>v</sub>) 计算公式:

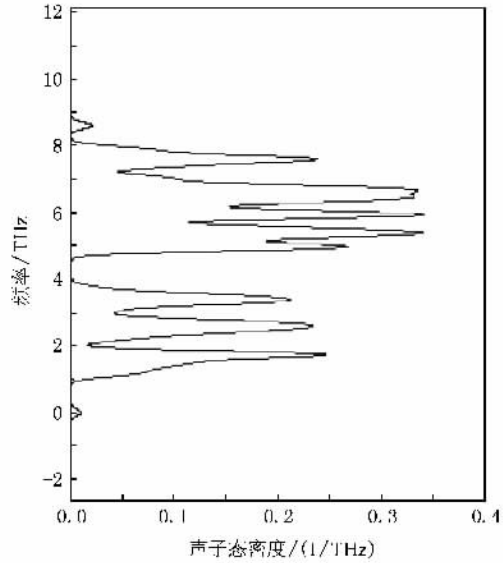
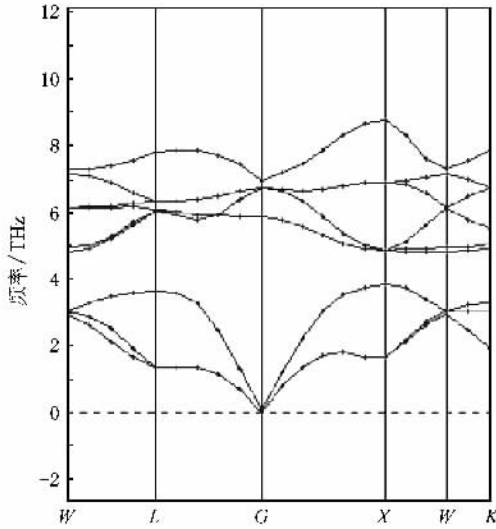


图 4 Mg<sub>2</sub>Sn 第一布里渊区的色散关系和声子态密度

$$c_v(T) = k \int \frac{(\hbar\omega/kT)^2 \exp(\frac{\hbar\omega}{kT})}{[\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1]^2} F(\omega) d\omega, \quad (9)$$

$$c_v^D(T) = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (10)$$

在给定的温度下, 德拜温度  $\theta_D$  可以由(9)式和(10)式联合求得.

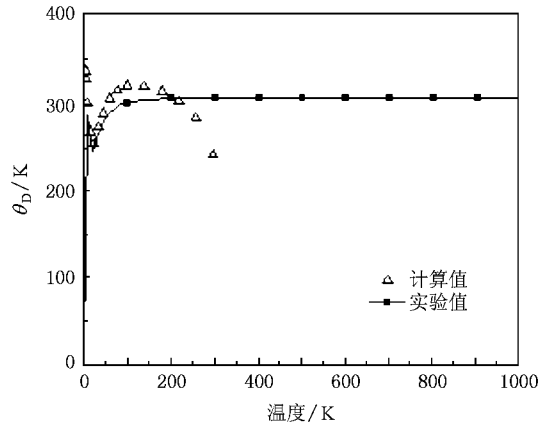


图 6 Mg<sub>2</sub>Sn 德拜温度 ( $\theta_D$ ) 计算值与实验值<sup>[15]</sup>

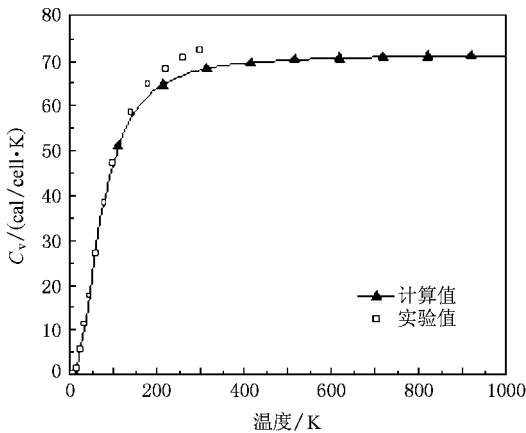


图 5 Mg<sub>2</sub>Sn 等容比热 (c<sub>v</sub>) 计算值与实验值<sup>[15]</sup>

在 200K 时计算所得的比热容 (c<sub>v</sub>) 和德拜温度 ( $\theta_D$ ) 分别是 64cal/cell·K (1 cal = 4.184 J) 和 304 K, 实验值分别为 66.6 cal/cell·K 和 310.2 K, 误差分别为 3.9% 和 2.0%. 温度为 300 K 时, 德拜温度为 305 K, 与用弹性常数计算所得 300 K 时的德拜温度 277 K 的比较接近. 从图中可以看出 Mg<sub>2</sub>Sn 的等容比热 (c<sub>v</sub>) 和德拜温度 ( $\theta_D$ ) 计算值与实验值以及它们的随温度的变化趋势基本相同.

图 5 和图 6 为计算所得的 Mg<sub>2</sub>Sn 温度在 0—1000 K 区间的等容比热 (c<sub>v</sub>) 和德拜温度 ( $\theta_D$ ). Mg<sub>2</sub>Sn

求出 Mg<sub>2</sub>Sn 的等容比热 (c<sub>v</sub>) 和德拜温度 ( $\theta_D$ ) 可以计算其热导率, Mg<sub>2</sub>Sn 的热导率的计算公式如下:

$$k_L = \frac{1}{3} c_v v_{ph} l_{ph} \quad (11)$$

声子的平均自由程  $l_{ph}$ , 声子的速度  $v_{ph}$  都可以由德拜模型求得. Mg<sub>2</sub>Sn 热导率的计算值和实验值示于图 7.

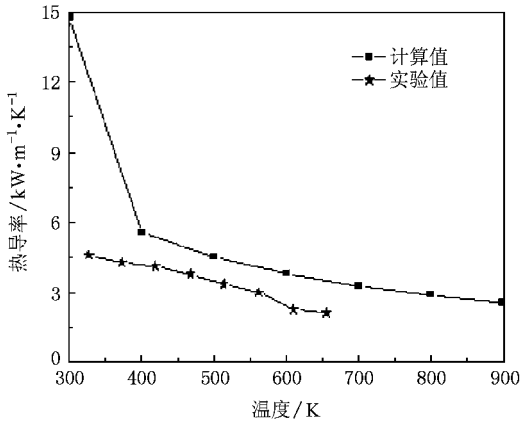


图 7 Mg<sub>2</sub>Sn 计算与实验<sup>[1]</sup>所测热导率的比较

计算出的 Mg<sub>2</sub>Sn 的热导率示于图 7. 随着温度上升, 声子散射加剧, 声子平均自由程减小, 所以热

导率随温度升高而下降. 从图中可以看出, 计算值与实验值相比偏高, 这是因为计算时选取的模型是理想模型, 而实际材料总是存在晶界, 由于晶界的强烈散射, 以及缺陷和杂质等其他散射因素的存在, 声子的自由程必然减小, 则实际测得的热导率会小于理论计算值.

## 4. 结 论

本文运用第一性原理计算了 Mg<sub>2</sub>Sn 的电子结构、弹性常数和一些热力学性质. Mg<sub>2</sub>Sn 的禁带宽度为 0.1198 eV. Mg<sub>2</sub>Sn 价带主要由 Mg 的 3s, 3p 和 Sn 的 5s, 5p 态电子构成. 导带主要由 Mg 的 3s, 3p 态电子构成, Sn 的 5s, 5p 贡献现相对较小. Mg<sub>2</sub>Sn 弹性常数和以前的实验结果基本符合. 运用线性响应方法确定声子色散关系和态密度. 计算了热力学性质如等容比热、德拜温度并且和以前的实验结果基本符合. 热导率的计算值高于实验值, 这是因为计算选取的是理想模型.

- [1] Song R B, Aizawa T, Yamamoto A, Obare T 2005 *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* **24-25** 347
- [2] Martin J J 1972 *J. Phys. Chem. Solids* **33** 1139
- [3] Jun-ichi Tani, Hiroyasu Kido 2008 *Intermetallics* **16** 418
- [4] Auyang M Y 1968 *Phys. Rev.* **28** 1358
- [5] Scouler W J 1969 *Phys. Rev.* **158** 1353
- [6] Davis L C, Whitten W B, Dielsin G C 1967 *J. Phys. Chem Solids* **28** 439
- [7] Keamey R J 1970 *J. Phys. Chem. Solids* **3** 1085
- [8] Srivastava G P, Weaire D 1987 *Adv. Phys.* **26** 463

- [9] Davis L C, Whitten W B, Danielson G C 1967 *J. Phys. Chem. Solids* **28** 439
- [10] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Taubner)
- [11] Reuss A, *Angew Z* 1929 *Math. Mech.* **9** 55
- [12] Hill R 1952 *Proc. Soc. London A* **65** 350
- [13] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909
- [14] Baroni S, Giannozzi P, Testa A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1861
- [15] Jelinek F J, Shickell W D, Gerstein B C 1967 *J. Phys. Chem. Solids* **28** 267

# The electronic structure and thermodynamic properties of $\text{Mg}_2\text{Sn}$ from first-principles calculations<sup>\*</sup>

Liu Na-Na<sup>1)†</sup> Song Ren-Bo<sup>1)</sup> Sun Han-Ying<sup>2)</sup> Du Da-Wei<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

<sup>2)</sup> *Zibo Vocational Institute, Zibo 255001, China*

(Received 3 April 2008; revised manuscript received 5 June 2008)

## Abstract

Electronic structure, elastic constants and thermodynamic properties of  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  have been calculated by using the first-principles pseudopotential method. As shown by the calculated results, the band gap of  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  is 0.1198 eV. The linear response method is applied to determine the phonon dispersion relations and phonon density of states. The thermodynamic properties such as the constant-volume specific heat and Debye temperature are calculated. The calculated thermal conductivity is compared with the experimental data.

**Keywords:** first-principles, electronic structure, elastic constants, thermodynamic properties

**PACC:** 7115M, 7125, 6220D, 6550

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (GrantNo. 50504002).

<sup>†</sup> E-mail: liunana549@yahoo.com.cn