

CeO₂ 的电子结构, 光学和晶格动力学性质: 第一性原理研究*

李沛娟 周薇薇 唐元昊 张 华 施思齐[†]

(浙江理工大学物理系, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

(2009 年 7 月 9 日收到; 2009 年 9 月 14 日收到修改稿)

基于考虑了 Ce-4f 电子间的库仑作用 U 和交换作用 J 的 LDA + U 方案, 应用第一性原理计算系统研究了 CeO₂ 的电子结构, 光学和晶格动力学性质. 电荷密度和电子局域函数的分布特征表明, CeO₂ 是属于共价键的绝缘体. 介电常数、玻恩有效电荷张量和声子色散曲线的计算值和相应的实验结果符合得比较好.

关键词: 电子结构, 光学性质, 晶格动力学, 第一性原理计算

PACC: 7115A, 7630K, 7125, 6320D

1. 引 言

二氧化铈 (CeO₂) 是一种技术上重要的氧化物材料. 例如, 它被广泛应用于处理机动车尾气 NO_x, CO 和碳氢化合物的三效催化剂中^[1-3]. 另外, 在未来的制氢和净化技术中, 特别是对于水煤气的转化反应和酒精与水的混合物转化成氢的反应有着很好的应用前景^[4,5]. 这些技术上的应用主要源自于 CeO₂ 中氧空位形成和扩散的便利性. 同时, CeO₂ 的高介电常数和 CeO₂-Si 之间的小晶格失配 (~0.35%) 使得其适合制作绝缘层-硅结构等微电子器件^[6].

理解这种稀土金属氧化物的基本物理性质对促进其更广泛的应用是必要的. 实验上, 已经有一些关于 CeO₂ 成键本质和 Ce-4f 轨道占据情况的研究^[7-10]. 然而, 同样是基于 Anderson 杂质模型^[11] 的 Ce-4f 轨道占据分析, 却出现了两种不同的观点: Fujimori^[8] 和 Normand 等人^[9] 提出 CeO₂ 中的 Ce-4f 电子应该是处于一个有 0.5 占据的混合价态; Wuilloud 等人^[10] 的一个类似实验结果则显示 CeO₂ 中的 Ce-4f 轨道几乎是未被占据的, Ce 离子为 +4

价态. 因此, 依赖于关于 Ce-4f 轨道占据的不同观点, 也出现了关于 CeO₂ 成键本质的不同描述: 离子键和共价键. CeO₂ 的晶格动力学性质是另一个重要的课题, 但实验或理论上的报道却比较少. 红外反射测量给出了 CeO₂ 在 Γ 点的声子频率^[7,12,13]. Clausen 等人^[14] 的非弹性中子散射实验报道了 500 cm⁻¹ 以下沿着 $[\xi 00]$ 和 $[\xi \xi 0]$ 方向的声子频率. 就我们所知, 到目前为止只有 Yamamoto 等人^[15] 和 Sevik 等人^[16] 进行了 CeO₂ 晶格动力学性质的第一性原理计算, 采用的方案是局域密度近似和超软赝势平面波法.

尽管存在上面所提及的有关 CeO₂ 成键本质的争论及其在应用上的重要性, 但是却少见关于该化合物的第一性原理研究. 一个可能的原因是在传统的密度泛函理论中很难给出一个合理的关于 Ce-4f 电子的描述. 然而, 对于一个含有多价态金属的系统^[17,18], 特别是镧族, 一个准确的基态性质描述要求考虑到 f 电子的强关联影响. 在本文中, 基于考虑了 Ce-4f 电子间的库仑作用 U 和交换作用 J 的 LDA + U 方案, 应用第一性原理计算系统研究了 CeO₂ 的电子结构, 光学和晶格动力学性质, 并与已有的实验和理论数据进行了系统的比较.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50730004 和 50802089), 浙江省“钱江人才计划” (批准号: 2007R10028), 教育部留学回国基金 (批准号: [2008]890) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Y407188 和 Y4090280) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: siqishihz@gmail.com

2. 计算细节

计算应用的是基于密度泛函理论的第一性原理方法, 离子核和电子之间的相互作用采用凝聚芯投影缀加波法 (PAW)^[19]. 使用的计算软件包是 VASP^[20]. Ce 的 5s, 5p, 5d, 4f, 6s 电子以及 O 的 2s 和 2p 电子被视为价电子. 采用局域密度近似 (LDA)^[21] 描述电子交换-关联能. 为描述 Ce-4f 电子之间的库仑作用, 用 Dudarev 等人^[22] 提出的旋转不变方法 (Rotationally Invariant Approach) 在 LDA 中增加了 Hubbard 参数 U (LDA + U), 这里只有库仑 U 和交换 J 之差 ($U_{\text{eff}} = U - J$) 有意义. 我们采用 Silva 等人^[23] 建议的 U_{eff} 值 (5.3 eV), 它是由 Fabris 等人^[24] 用 Cococcioni 和 de Gironcoli^[25] 提出的线性回归方法通过自洽计算而得到的. 由于 CeO₂ 是无磁矩稀土金属氧化物^[26], 所以没有考虑自旋极化. 电子波函数用平面波展开, 平面波动能的截止能为 500 eV, 采用 $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack 类型^[27] 的 k 点进行布里渊区的积分, 其高斯展宽为 0.20 eV^[28], 这些参数使得总能量收敛到 0.01 meV/atom. 为了精确计算电子态密度 (DOS), 采用了 $8 \times 8 \times 8$ k 点, 且使用了 Blöchl^[29] 的修正四面体方法.

为了计算声子色散关系, 我们采用 Parlinski 等人^[30] 提出的直接从头力场常数方法. 由指定的原子位移导致周围原子上的受力可以通过 Hellmann-Feynman 定理算出. 整合这些受力可以构建力场常数矩阵和动力学矩阵, 采用基于简谐近似的直接方法能够求解动力学矩阵. 为了避免因周期性边界条件而产生的两个位移原子之间的相互作用, 采用相对大超晶胞进行力场矩阵的计算是必要的, 这里, 我们尝试使用 $2 \times 2 \times 2$ 单胞 (96 个原子).

一般来讲, 在 Γ 点的红外光学模通常会由于长程的库仑作用分裂成纵向 (LO) 光学模和横向 (TO) 光学模 (LO/TO 分裂). Kunc 和 Martin^[31] 指出, 在 Γ 点的 LO/TO 分裂不能由直接的方法得到, 只有 TO 光学模的计算不需要进一步近似. 一种解决方法是用一个拉长的超晶胞导出 LO/TO 分裂. 然而, 对目前的系统采用拉长的超晶胞超出了计算资源的限制. 另一种办法是, 采用如下的非解析动力学矩阵来获得 LO/TO 分裂:

$$\Delta D_{ij,\alpha\beta}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon V \sqrt{M_i M_j}}$$

$$\times \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_i^*)_{\alpha} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{Z}_j^*)_{\beta}}{|\mathbf{q}|^2}, \quad (1)$$

这里 \mathbf{q} 是波矢, ε 是光学介电函数, V 是原胞的体积, M_i 和 \mathbf{Z}_i^* 分别是第 i 个原子的质量和玻恩有效电荷张量, α 和 β 是笛卡尔坐标方向指数.

3. 结果与讨论

3.1. 电子结构

CeO₂ 晶体为萤石结构 (面心立方), 其空间群为 $Fm\bar{3}m$. 计算给出的平衡晶格参数为 5.400 Å, 这与 5.411 Å 的实验值^[32] 符合得非常好. 图 1 显示了体相 CeO₂ 的局域分波态密度 (LPDOS). 最高占据的价带主要是 O-2p, 并伴随着 Ce-4f 和 Ce-5d 的一些贡献, 费米能级之上窄的空带主要归因于 Ce-4f 态. O-2p 带的宽度为 4.15 eV, 这与实验值^[10] 和以前的理论计算值^[33,34] 符合得非常好. O-2p 价带顶和未占据的 Ce-4f, Ce-5d 带之间的带隙分别为 2.377 eV 和 5.186 eV, 这与 3.0 eV 和 6.0 eV 的实验值^[10] 是可比的. 需要说明的是, 带隙的低估是 LDA 计算的一个典型不足之处, LDA + U 正是为了弥补 LDA 带隙的不足而引进的修正, 而且对带隙的修正是依赖于 Hubbard 参数 U 的. 正如图 1 所显示的, 电子态密度的计算结果能清楚地表明, CeO₂ 是一个具有宽带隙的绝缘体, 这与实验^[10] 是一致的.

现在我们讨论 CeO₂ 的成键本质. 从图 1 可以看出, 在 O-2p 态中存在着一些 Ce-5d 和 Ce-4f 的特征. Koelling 等人^[34] 的计算也同样得到了这个结果, 这说明 Ce-4f 被部分占据是合理的. 因此, 在 O-2p 带中存在着一个非零的 Ce-4f 和 Ce-5d 态密度的事实提供了 Ce-O 键为共价键的一些证据. 为了进一

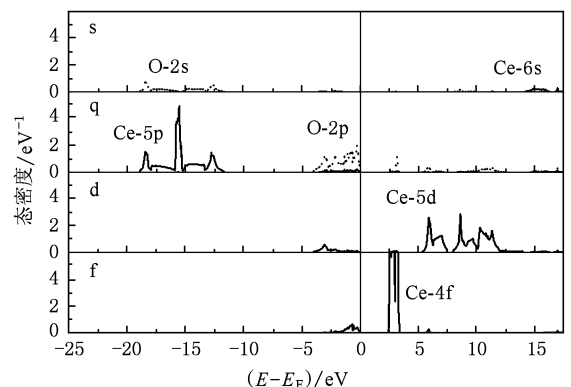


图 1 体相 CeO₂ 中 Ce (实线) 和 O (虚线) 的分波电子态密度

步地理解 CeO_2 中 Ce-O 键的成键本质,我们绘出了 CeO_2 (110) 面的价电子密度分布图,如图 2(a) 所示. 可以看出,Ce 和 O 原子之间存在显著的电荷重叠,换句话说,Ce-4f(5d)与 O-2p 之间的确存在着轨道杂化. 另一方面,电子的局域函数(ELF)^[35]是一个重要的基态性质,用它可以对不同种类之间的成键进行区别. 在 DFT 计算中,ELE 被定义为 $[1 + (D/D_h)^2]^{-1}$,这里的 D 是由于泡利不相容原理所产生的额外局部动能. 因而 D 可以从 $\tau-t_w$ 中获得,是 Kohn-Sham 局部动能 ($\tau = 1/2 \sum |\nabla\varphi_i|^2$, φ_i

是 Kohn-Sham 轨道), t_w 是 τ 在没有包含泡利不相容原理时的值 ($\sim |\nabla\rho|^2/\rho$, ρ 是电荷密度). D_h 描述了均一电子气的 D ($\sim \rho^{5/3}$). 根据这种定义,ELF 可以取的值为 0 到 1,这里的 1 对应于完全的局域性. 图 2(b) 显示了 CeO_2 (110) 面 ELF, Ce 和 O 原子之间的 ELF 值是 0.5,这有力地证明了 CeO_2 中 Ce-O 之间共价键的存在,即说明了 CeO_2 是呈现共价键的绝缘体. 无论如何,我们的理论计算与通过光学反射技术获得的实验结果^[7]符合较好.

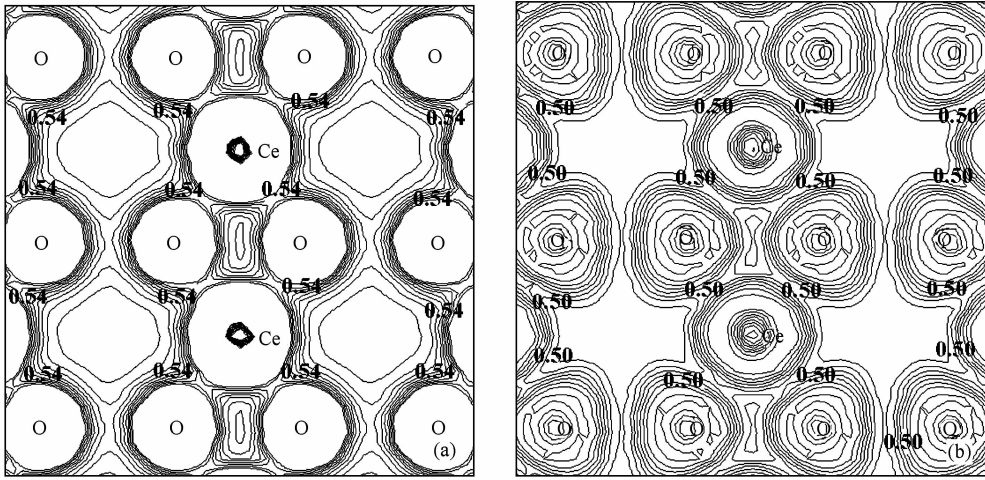


图 2 CeO_2 (110) 面的 (a) 价电子密度分布 (等高线以 $0.06 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 的间隔从 $0.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 到 $0.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$) 和 (b) 电子局域函数 (等高线以 0.1 的间隔从 0.0 到 1.0)

3. 2. 玻恩有效电荷张量和光学性质

在计算细节部分,我们讨论了在 Γ 点的红外光学模通常会由于长程的库仑作用发生所谓的 LO/TO 分裂. 这个库仑作用与玻恩有效电荷张量有着直接的关联,例如,第 i 个原子的位移 ($\Delta\mathbf{u}$) 导致一个有限的偶极矩 \mathbf{p} ,

$$\mathbf{p} = \mathbf{Z}_{i,\alpha,\beta}^* \times \Delta\mathbf{u}, \quad (2)$$

这里的 $\mathbf{Z}_{i,\alpha,\beta}^*$ 是玻恩有效电荷张量, $\Delta\mathbf{u}$ 是第 i 个原子在单胞中的位移. 根据极化理论^[36,37], 结构发生扭曲引起的极化为

$$\Delta\mathbf{P} = \Delta\mathbf{P}_e + \Delta\mathbf{P}_{\text{ion}}, \quad (3)$$

这里的 $\Delta\mathbf{P}_e$ 是由 Berry 相位极化方法得到的电子部分的贡献,而 $\Delta\mathbf{P}_{\text{ion}}$ 是离子部分的贡献,

$$\Delta\mathbf{P}_{\text{ion}} = \frac{|e|z_i\Delta\mathbf{u}}{V}, \quad (4)$$

这里的 z_i 是第 i 个原子的原子序数, V 是单胞的体

积, $\Delta\mathbf{u}$ 是第 i 个原子在单胞内的位移. 只要 $\Delta\mathbf{P}$ 知道,那么对于 β 组份的玻恩有效电荷也就可以通过下面公式得到:

$$\mathbf{Z}_{i,\alpha,\beta}^* = \frac{V}{|e|} \frac{(\Delta\mathbf{P})_\alpha}{\Delta\mathbf{u}}, \quad (5)$$

式中 α 表示极化方向. 在 CeO_2 中, Ce 和 O 分别占据着 4a 和 8c 的 Wyckoff 位置. 由于 $Fm-3m$ 高度的对称性,它们的玻恩有效电荷张量都是各向同性且对角化的,即 $Z_{ij}^* = Z^* \delta_{ij}$. 计算所得的玻恩有效电荷张量分别是 $Z_{\text{Ce}}^* = 5.4794$ 和 $Z_{\text{O}}^* = -2.7397$, $\sum Z^* = 0$ 表明了有效电荷张量的计算结果是合理的.

图 3 和图 4 分别呈现了 CeO_2 的介电函数和反射率与光子能量的关系图,作为比较,虚线为来自于 Marabelli 和 Wachter^[7] 对 CeO_2 单晶反射率的测量数据. 从实验曲线可以看出,在 3.66 eV 和 8.46 eV 处分别出现一个尖峰和平缓的峰. 图 3(a) 所示 $\epsilon_2(E)$ 的计算曲线在 3.2 eV 处出现了陡然的

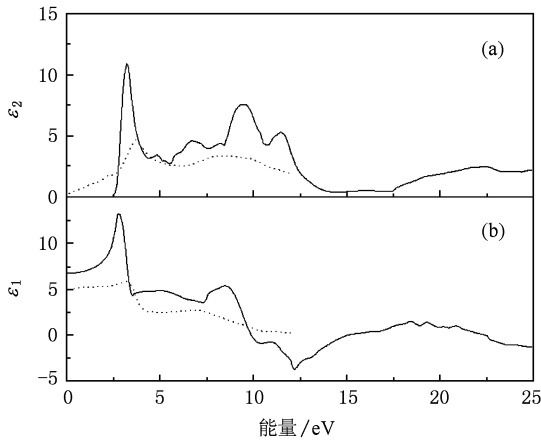


图3 CeO₂ 介电函数的(a)虚部 $\varepsilon_2(E)$ 和(b)实部 $\varepsilon_1(E)$ 与光子能量的关系图(虚线为文献7的实验数据)

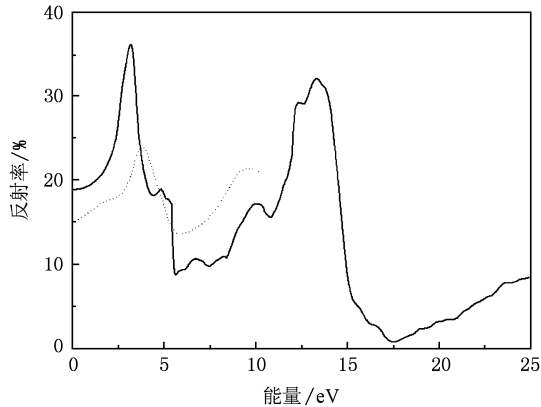


图4 CeO₂ 的反射率与光子能量的关系图(虚线为文献7的实验数据)

增加,第二个和第三个主峰分别位于 9.5 eV 和 22.3 eV,因此,可以说计算曲线和实验结果符合较好.另一方面,实验和计算所获得的强度(峰高)之间存在着一些差异,这种差异可能是源于两者所用的展宽不一样.一般说来,更大的展宽导致更低的强度(峰高).由于在实验结果中,所用的展宽没有被给出,因此难以和我们的计算进行比较.

在图3(a)中, $\varepsilon_2(E)$ 的峰值源于从价带到导带的跃迁.根据偶极跃迁选择定则,仅仅角动量量子数 l 的改变 Δl 等于 1 的跃迁才是允许的.位于 3.2 eV 的第一个峰被解释为电子从 Ce-5d 态跃迁到 Ce-4f 态,而第二个峰则对应于 Ce-5p \rightarrow Ce-5d 的跃迁,这与图1所示的电子态密度曲线是一致的.事实上,正如文献7所讨论的,第一个峰的宽度主要由 CeO₂ 最高占据价带的宽度来决定(大约 4 eV,见图

1).此外, $\varepsilon_2(E)$ 中第一个峰的复杂结构与 -4 eV 至费米能级间隔内电子态密度曲线的精细结构是相似的.

采用 Kramers-Kronig 变换公式,我们给出了介电函数的实部 $\varepsilon_1(E)$,如图3(b)所示,计算曲线和实验结果所显示的主要特征相同.在 2.8 eV 和 8.5 eV 处的两个峰分别对应于实验曲线中的 3.12 eV 和 7.32 eV.我们计算所得的静态介电常数的值为 6.7 eV,作为比较,实验值为 4.7 (文献[7]),5.31 (文献[12]),6 (文献[13]和[38]),2.85 (文献[14])和 3.0 (文献[39]),如表1所示.然而,Yamamoto 等人利用 LDA 方法计算得到了一个更大的值为 7.5^[15].这种类型的高估在 HgI₂ 等材料中也出现过^[40].类似于 $\varepsilon_2(E)$ 曲线的情形,对于 $\varepsilon_1(E)$ 中峰的强度,我们的计算值与实验也存在差别.

图4呈现了 CeO₂ 的反射率与光子能量的关系图,来自文献[7]的实验数据用虚线表示.可以看出,反射率开始时约为 18.89%,在 3.2 eV 处出现最大值 36.84%,实验上测量的反射率在 3.66 eV 处出现 24% 的最大值.因此,我们的计算结果与实验上带间跃迁的峰值符合较好.

3.3. 声子色散关系和声子态密度

我们计算了第一布里渊区中沿 Γ -X-U(K)- Γ -L-X-W-L 高对称方向的声子色散关系,如图5所示.因为原胞中有三个原子,所以存在三个声学支和 6 个光学支.根据其对称性分析(晶体点群: O_h),在 Γ 点的光学支可分解为

$$\Gamma_{\text{opt}} = T_{2g}(R) + T_{1u}(I), \quad (6)$$

这里的符号 R 和 I 分别表示拉曼活性模和红外活性模. $T_{2g}(R)$ 和 $T_{1u}(I)$ 都是三重简并的,另一个三重简并的 T_{1u} 模是声学模.需要注意的是,红外光学 T_{1u} 模的简并度由于存在 LO/TO 分裂而部分消失.

表1总结了 Γ 点的拉曼和红外声子频率的计算值以及来自别处的计算和实验结果.对于拉曼和 $T_{1u}(\text{LO})$ 模,理论计算和实验值吻合得很好.而对于 $T_{1u}(\text{TO})$ 模,我们的计算值比文献[12—14]所报道的值要高出约 9%.而文献[7]所报道的 $T_{1u}(\text{TO})$ 值却比我们的计算值和文献[12—14]红外测得的数据要更低.值得一提的是,对于 $T_{1u}(\text{TO})$ 支在第一性原理计算中的高估在另外的诸如 PbF₂^[41], BaF₂^[41] 等萤石结构材料也被观察到.

表 1 静态介电系数(ϵ_0), Γ 点拉曼(ω_R) 和红外声子频率($\omega_{1,TO}$ 和 $\omega_{1,LO}$) 的计算值以及来自别处计算和实验结果

ϵ_0	ω_R/cm^{-1}	$\omega_{1,TO}/\text{cm}^{-1}$	$\omega_{1,LO}/\text{cm}^{-1}$	方法
6.791	439.711	301.548	590.190	目前的工作
7.5		305		计算 ^[15]
4.7		218	597	实验 ^[7]
5.31		272	595	实验 ^[12]
6.0		283		实验 ^[13]
2.85	443	270		实验 ^[14]
6.0				实验 ^[38]
3.0				实验 ^[39]

图 5 显示了沿 CeO_2 第一布里渊区一些高对称方向的声子色散曲线,为进一步和实验比较的方便, Clausen 等人^[14] 的中子散射实验值在图 5 中也被列出,但他们所报道的实验数据只有沿 Γ -X-U (K)- Γ -L 方向且低于 500 cm^{-1} 的频率. 可以看出,我们计算的频率与实验结果总体上是相符合的. 尽管 T_{1u} (TO) 支在 CeO_2 布里渊区中心的 Γ 点有 9% 的偏离,但当趋向布里渊区边界 X 和 L 点时, T_{1u} (TO) 支的计算和实验值却符合得相当好. 正如在别的萤石结构^[41] 中观察到的那样,声子色散曲线的另一个特征是 T_{1u} (LO) 支平缓的弥散性.

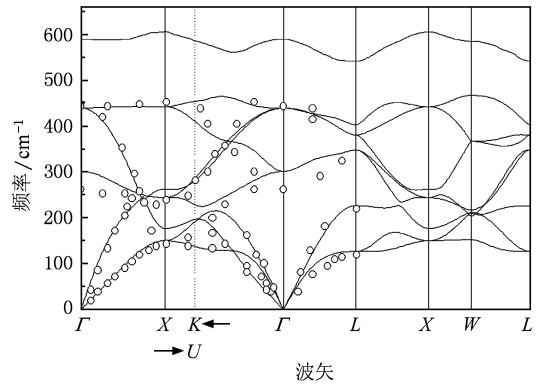


图 5 沿 CeO_2 第一布里渊区一些高对称方向的声子色散曲线 (离散的空心小圆圈为文献 14 中的中子散射数据)

4. 结 论

采用第一性原理密度泛函理论和 LDA + U 方法,系统研究了 CeO_2 的电子结构、光学和晶格动力学性质. 电荷密度和电子局域函数的分布特征表明, CeO_2 是呈现共价性质的绝缘体,这与通过光学反射技术获得的实验结果符合较好. 介电常数、玻恩有效电荷张量和声子色散曲线与实验结果总体上是符合的.

[1] Park S, Vohs J M, Gorte R J 2000 *Nature (London)* **404** 265
 [2] Dresselhaus M S, Thomas I L 2001 *Nature (London)* **414** 332
 [3] Esch F, Fabris S, Zhou L, Montini T, Africh C, Fornasiero P, Comelli G, Rosei R 2005 *Science* **309** 752
 [4] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M 2003 *Science* **301** 935
 [5] Deluga G A, Salge J R, Schmidt L D, Verykios X E 2004 *Science* **303** 993
 [6] Inoue T, Yamamoto Y, Koyama S, Suzuki S, Ueda Y 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 1332
 [7] Marabelli M, Wachter P 1987 *Phys. Rev. B* **36** 1238
 [8] Fujimori A 1983 *Phys. Rev. B* **27** 3992
 [9] Normand F L, Fallah J E, Hilaire L, Légaré P, Kotani A, Parlebas J C 1989 *Solid State Commun.* **71** 885
 [10] Wuilloud E, Delley B, Schneider W D, Baer Y 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 202
 [11] Anderson P W 1961 *Phys. Rev.* **24** 41
 [12] Mochizuki S 1982 *Phys. Status Solidi B* **114** 189
 [13] Santha N I, Sebastian M T, Mohanan P, Alford N M, Sarma K, Pullar R C, Kamba S, Pashkin A, Samukhina P, Petzelt J 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 1233

[14] Clausen K, Hayes W, Macdonald J E, Osborn R, Schnabel P G, Hutchings M T, Magerl A 1987 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **283** 1109
 [15] Yamamoto T, Momida H, Hamada T, Uda T, Ohno T 2005 *Thin Solid Films* **486** 136
 [16] Sevik C, Çağın T 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014108
 [17] Lu Z S, Luo G X, Yang Z X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5382 (in Chinese) [路战胜、罗改霞、杨宗献 2007 物理学报 **56** 5382]
 [18] Wei Y W, Yang Z X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7139 (in Chinese) [魏彦薇、杨宗献 2007 物理学报 **57** 7139]
 [19] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
 [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 [21] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
 [22] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
 [23] Silva J L F D, Ganduglia-Pirovano M V, Sauer J, Bayer V, Kresse G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045121
 [24] Fabris S, de Gironcoli S, Baroni S, Vicario G, Balducci G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 237102
 [25] Cococcioni M, de Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105

- [26] Wachter P 1982 *Valence Instabilities* edited by Wachter P and Boppart H (North-Holland, Amsterdam, 1982) p145
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [29] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [30] Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4063
- [31] Kunc K, Martin R 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 406
- [32] Gerward L, Olsen J S, Petit L, Vaitheeswaran G, Kanchana V, Svane A 2005 *J. Alloys Compd.* **400** 56
- [33] Skorodumova N V, Ahuja R, Simak S I, Abrikosov I A, Johansson B, Lundqvist B I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 115108
- [34] Koelling D D, Boring A M, Wood J H 1983 *Solid State Commun.* **47** 227
- [35] Silvi B, Savin A 1994 *Nature (London)* **371** 683
- [36] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [37] Resta R 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 899
- [38] Guo S, Arwin H, Jacobsen S N, Järendahl K, Helmerson U 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 5369
- [39] Niwano M, Sato S, Koide T, Shidara, Fujimori A, Fukutani H, Shin S, Ishigame M 1988 *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 1489
- [40] Ahuja R, Auluck S, Eriksson O, Wills J M, Johansson B 1996 *Phys. Rev. B* **54** 10419
- [41] Dubinin A, Winkler B, Knorr K, Milman V 2004 *Eur. J. Biochem.* **39** 27

Electronic structure, optical and lattice dynamical properties of CeO₂: A first-principles study*

Li Pei-Juan Zhou Wei-Wei Tang Yuan-Hao Zhang Hua Shi Si-Qi[†]

(Department of Physics, Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Xiasha College Park, Hangzhou 310018, China)

(Received 9 July 2009; revised manuscript received 14 September 2009)

Abstract

The electronic structure, optical and lattice dynamical properties of CeO₂ are studied using first-principles density functional theory taking into account the on-site Coulomb interaction within the LDA + *U* scheme. Results of the charge density and electron localization function distribution indicate that CeO₂ is an insulator with covalent bonding between Ce and O atoms. Calculated dielectric constants, Born effective charge tensors, phonon dispersion curves reproduce the experimental data reasonably.

Keywords: electronic structure, optical properties, lattice dynamics, first-principles calculation

PACC: 7115A, 7630K, 7125, 6320D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50730004 and 50802089), Qianjiang Talent Project of Zhejiang Province (Grant No. 2007R10028), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry of China (Grant No. [2008]890), and Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant Nos. Y407188 and Y4090280).

[†] Corresponding author. E-mail: siqishihz@gmail.com