

CaS 电子结构和热力学性质的第一性原理计算

吴若熙 刘代俊 于洋 杨涛

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures

Wu Ruo-Xi Liu Dai-Jun Yu Yang Yang Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 027101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.027101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Y 掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究

Optical bandgap and absorption spectra of Y doped ZnO studied by first-principle calculations

物理学报.2016, 65(3): 037103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

稀土 (La/Ce/Pr/Nd) 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 磁性及光催化活性的第一性原理研究

First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of RE(La/Ce/Pr/Nd) doping anatase TiO₂

物理学报.2016, 65(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037102>

CaS 电子结构和热力学性质的第一性原理计算

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures

物理学报.2016, 65(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.028901027101>

Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 弹性和热学性质的第一性原理研究

First-principles study on the elastic and thermal properties of Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃

物理学报.2015, 64(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207102>

金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究

Tuning the electronic property of monolayer MoS₂ adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study

物理学报.2015, 64(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187101>

CaS电子结构和热力学性质的第一性原理计算*

吴若熙 刘代俊[†] 于洋 杨涛

(四川大学化学工程学院, 成都 610044)

(2015年5月13日收到; 2015年10月16日收到修改稿)

根据密度泛函理论, 采用平面波赝势和广义梯度方法, 计算了CaS的晶体结构和电子结构. 通过准谐德拜模型预测了硫化钙的体积变化率、体弹模量、热膨胀系数分别与温度和压强的变化关系, 以及热容和温度的变化关系.

关键词: 第一性原理, 硫化钙, 热力学性质, 电子结构

PACS: 71.15.Mb, 62.50.-p, 65.60.+a

DOI: 10.7498/aps.65.027101

1 引言

热力学性质是晶体材料的重要性质, 因为在不同的温度和压力下, 晶体所呈现的热力学性质不同^[1-4]. 它们对压力 P 、温度 T 和体积 V 的导数描述了晶体在各种热力学条件变化下的状态方程和响应函数. 材料的热力学特性所涉及的重要热力学参量有热膨胀系数 α 、定容热容 C_V 、定压容热容 C_P 和体弹性模量 B 等. 硫化钙(CaS)为无色晶体, 因为很容易与空气中的氧气发生反应, 所以通常为浅黄色. 硫化钙可以被干燥空气中的氧气氧化, 遇水或湿空气可发生水解, 遇酸迅速分解而释出硫化氢气体, 氯与碘可以与CaS发生置换反应析出单质硫. 基于它有着广泛的用途, 多年以来, 国内外学者对CaS进行了大量的探索和研究. 张淑华等^[5]根据密度泛函理论, 采用平面波赝势和广义梯度方法, 对硫化钙晶体在0—200 GPa压强范围内的电子结构与光学性质进行了第一性原理计算, Shaukat等^[6]运用第一性原理分别计算了硫化钙B1, B2, B3和B4相的结构、电子和光学性质, 何建勇等^[7]以6-311++G(d, p)为基组, 采用密度泛函的B3LYP方法优化得到不同外电场(−0.03—

0.045 a.u.)下CaS分子的基态结构参数、电偶极矩 μ 、电荷分布、HOMO能级、LUMO能级、能隙、红外光谱和谐振频率等, 这为进一步研究它的电致发光机理提供了一定的理论基础, Poncé等^[8]对CaS和CaO混合物的结构参数、电子能带结构、介电常数、以及吸收光谱进行了第一性原理计算, 肖海平等^[9]对CaS的氧化特性进行了研究, 这些研究对硫化钙的应用具有重要价值与指导意义. 本文根据平面赝势密度泛函(DFT)理论^[10], 利用准谐德拜模型^[11]和CASTEP程序包^[12,13], 计算了CaS晶体的基本物理参数(包含原胞体积、晶格常数、体弹模量等), 分析了硫化钙的能带结构和态密度, 研究计算了高温高压下CaS的热力学参数以及热力学性质变化.

2 理论和计算方法

2.1 计算方法

在结构计算中, 使用的是Vanderbilt提出的非局域超软赝势和广义梯度近似(GGA)交换相关函数(PBE). 平面波基函数的截断能量为280 eV. 对布里渊区进行采样所使用的K点为 $10 \times 10 \times 10$. 当每个原子的能量变化小于 1×10^{-6} eV时, 认为自洽达到收敛.

* 国家自然科学基金(批准号: 21076131)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: liudj@scu.edu.cn

2.2 热力学性质

在研究 CaS 的热力学性质时采用准谐德拜模型, 在准谐德拜模型中, CaS 的非平衡吉布斯函数 $G(V, P, T)$ 形式如下:

$$G(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\Theta(V), T). \quad (1)$$

Gibbs 函数简化为体积压力和温度的函数. 其中 $E(V)$ 为晶体的总能量, P 和 V 分别为压力和体积, $\Theta(V)$ 是 Debye 温度, A_{vib} 为 Helmholtz 振动自由能, 考虑到球谐近似和 Debye 模型的声子态密度, 其表达式可写为下列形式^[14,15]:

$$A_{\text{vib}}(\Theta(V), T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right], \quad (2)$$

其中 Θ 为 Debye 温度; $D(\Theta/T)$ 是 Debye 温度积分, n 是分子中原子的数目, 通过静态压缩 B_S 可近似表示为

$$B_S \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (3)$$

平衡 Gibbs 函数 $G(V, P, T)$ 对体积 V 求最小值.

$$\left(\frac{\partial G(V, P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0. \quad (4)$$

等温体模量 B_T 由定义的平衡热力学关系得到

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left(\frac{\partial^2 G(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T}. \quad (5)$$

通过求解上式, 可得到热状态方程, 热容 C_V 和热膨胀系数 α 为

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right], \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}, \quad (7)$$

其中 γ 是 Grüneisen 参数, 可表示为

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V}. \quad (8)$$

3 计算结果与讨论

3.1 晶体结构

CaS 的晶体结构属于立方晶系^[16], 空间群为 $Fm-3m$, 国际群号为 225. 其晶胞中包含 27 个原子,

结构图如图 1 所示. 通过材料模拟计算软件 MS6.0 中的量子力学计算软件包 CASTEP 模块, 采用总能量平面波超软赝势方法, 对其原胞进行几何优化. 通过改变压力获得压力从 -5 到 70 GPa 时 CaS 的体积, 函数关系如图 2 (a); 再分别设置一系列大小不同的晶格常数, 并计算与之相对应体系的总能量 E 和体积 V , 得到 E 与 V 的变化关系如图 2 (b). 从图 2 (b) 中可以看出, 在零温零压的条件下, 体积为 44.6 Å³ 时晶体原胞体系的能量达到最小值, 说明此时系统最稳定. 再利用 Birch-Murnaghan (EOS) 状态方程^[17] 对得到的 $E-V$ 函数进行拟合, 其关系式如下:

$$\Delta E(V) = E - E_0 = B_0 V_0 \left[\frac{V_n}{B_0} + \frac{1}{1 - B'_0} + \frac{V_n^{1-B'_0}}{B'_0(B'_0 - 1)} \right], \quad (9)$$

其中 E_0 是零压时的能量, $V_n = V/V_0$ 是相对原胞体积. 压强与相对体积的关系为

$$p = - \frac{dE}{dV} = \frac{B_0}{B'_0} [V_n^{-B'_0} - 1]. \quad (10)$$

拟合得到 CaS 在零压和零温下的晶体常数、弹性模量及其对压强的一阶导数列于表 1.

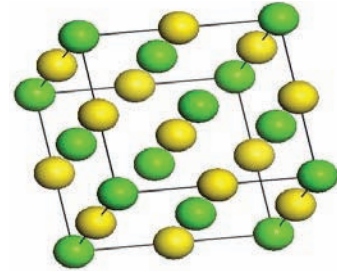


图 1 CaS 的晶胞结构

Fig. 1. Unit cell structure.

表 1 零温零压时 CaS 的晶格常数 α_0 、体弹模量 B 、体弹模量导数 B'

Table 1. Lattice constant, elastic modulus and elastic modulus of derivative of CaS under zero pressure and zero temperature.

	α_0	B	B'
本文结果	5.645	67.8	4.06
文献 [18] 计算值	5.598	65.2	4.1
文献 [19] 计算值	5.6	65	4.2
文献 [20] 计算值	5.660	70	
文献 [21] 计算值	5.6899	62.9	4.72
文献 [22] 理论值	5.598	65.2	4.1
文献 [23] 实验值	5.689	64	4.2

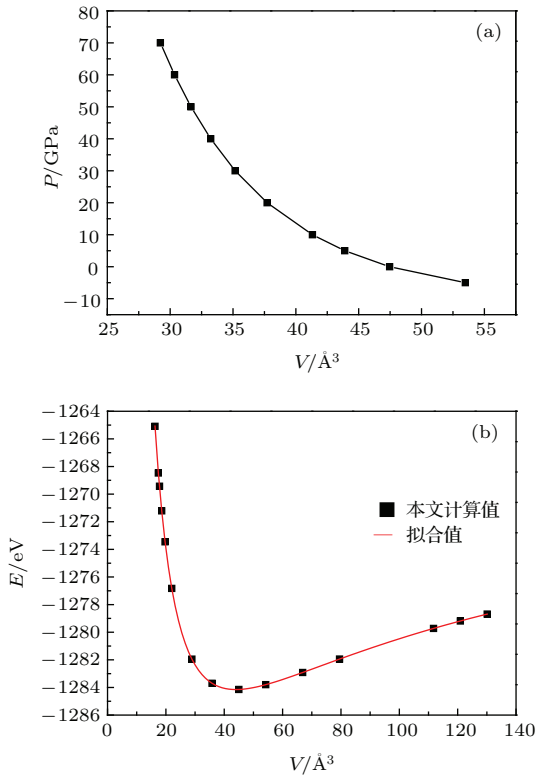


图2 压力随体积变化、总能随体积变化 (a) 压力-体积; (b) 总能-体积
Fig. 2. Pressure versus volume, energy versus volume: (a) P - V ; (b) E - V .

从表1中可以看出, 我们计算得到的晶格常数, 体弹模量及其与压强的一阶导数与实验结果和其

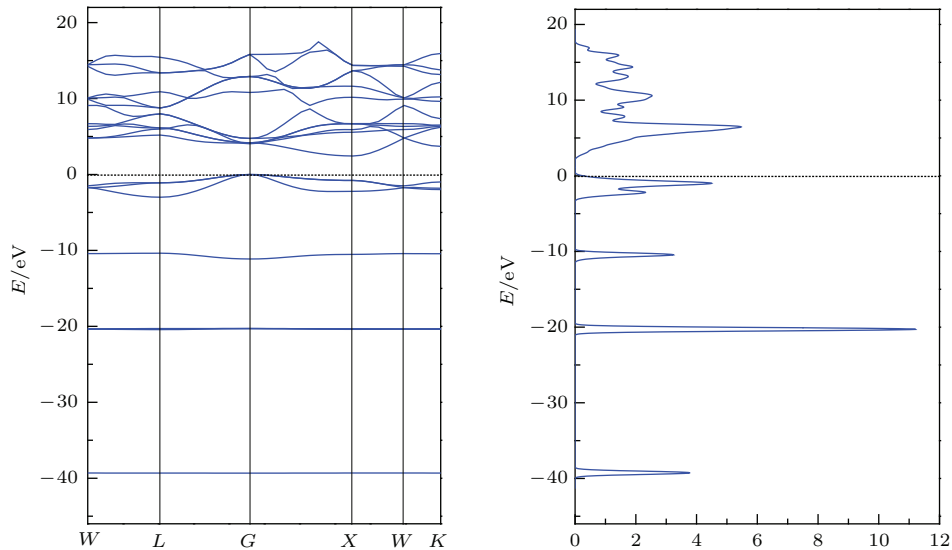


图3 CaS 能带结构及总态密度
Fig. 3. Band structure and the total density of states of CaS.

图4中CaS的总态密度和Ca, S各亚层电子的能态密度反应了各个电子态对价带的贡献.

他理论计算符合得较好, 这充分说明这种计算方法和计算参数选择对于硫化钙的计算是合理的.

3.2 电子结构

电子结构一般包括能带结构与态密度, 通过计算得到CaS沿布里渊区高对称点方向的能带结构和总态密度如图3, 主要由低价带、价带和导带三部分组成, 其中虚线代表费米能级. CaS能带价带的最高点和导带的最低点不在同一个 K 点处, 表明CaS为间接带隙半导体. 价带在 G 点处得到了最大值0 eV, 导带在 X 点取得最小值2.435 eV, 所以CaS具有 G_V - X_C 带隙为2.435 eV的间接能隙.

能隙的宽窄在能带的分析中占有重要位置, 从表2可以看出导带底的能带(宽度为5.330—2.435 eV)比价带顶的能带(宽度为-1.360—0 eV)宽, 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.

表2 CaS 第一布里渊区中高对称点 K 点在价带顶 E_V 和导带底 E_C 的特征值(eV)

Table 2. The eigenvalue of E_V and E_C in high symmetry point K of the first Brillouin zone of CaS (eV).

	W	L	G	X	W	K
CaS E_V /eV	-1.360	-1.310	0	-0.832	-1.357	-1.374
E_C /eV	5.330	5.097	4.939	2.435	5.506	4.706

从图4中可以看出, CaS的价带由4部分组成, 在-39.8—37.9 eV和-21.2—19.5 eV, 主要是Ca

的3S轨道贡献; 在-11.9—-9.7 eV和-0.3—-0 eV, Ca的3s轨道和S的3s轨道以及Ca的3p轨道和S的3p轨道能量相近, 发生轨道杂化; 导带部分主要是Ca的4d轨道的贡献和S的3p轨道的少量贡献.

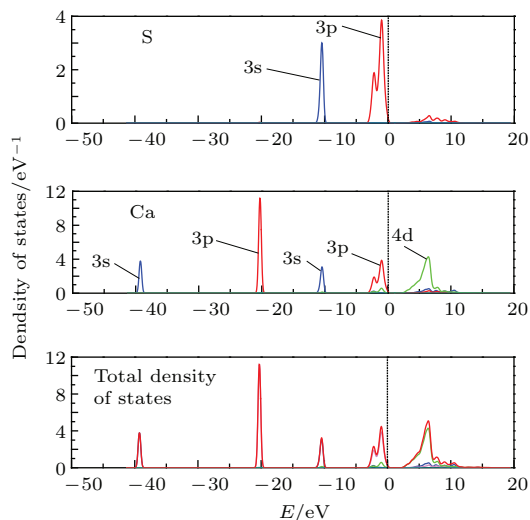


图4 CaS 的态密度和分波态密度

Fig. 4. State density and partial density of states (PDOS) of CaS.

3.3 热力学性质

热状态方程是用来描述材料压力、温度与体积三者之间的关系, 由于它考虑了温度效应, 因此比常见的静态状态方程 (P - V) 更有价值. 为了分析 CaS 在高温下的结构, 我们采用准谐德拜模型与第一性原理相结合的方法. Wang 等 [24] 将这种方法应用于六角晶体, Cheng 等 [25] 与 Deringer 等 [26] 将这种方法应用于单斜晶体, 获得了很好的模拟结果, 与实验结果符合得很好, 因此我们采用这种方法对 CaS 的结构进行分析.

体积变化率用 V/V_0 表示, 其中 V 表示在恒定温度不同压强下的体积, V_0 表示在恒定温度压强为 0 GPa 时的体积. 温度在 200 K, 600 K 和 1200 K 时, 其相对应的体积变化率 (V/V_0) 与压强 P 之间的变化关系如图 5. 由图 5 可知在一定温度下体积变化率随压力的升高而降低, 当压强一定时, 低温时的体积变化率大于高温时的体积变化率, 说明材料处于高温时, 其分子运动速度加快, 热运动更为剧烈, 从而导致材料更易被压缩.

体弹模量 B 是最基本和最重要的状态方程参数, 表示晶体抵抗外界施加的静水压的能力大小,

本文利用 GGA-PBE 近似并结合准谐德拜模型预测了 CaS 的体弹模量 B 随温度和压力的变化关系如图 6 所示. 从图 6 中可知在一定温度下体弹模量 B 随压强几乎呈线性增加, 且增长速度较快, 这是因为随着压强的增加, CaS 晶胞的体积减小, 原子间相互作用力增加, 致使 CaS 更难被压缩, 说明 CaS 具有良好的抗压能力和结构稳定性. 而在一定压强下体弹模量 B 随温度的增加而减小, 且下降趋势缓慢, 说明 CaS 具有很好的高温结构稳定性.

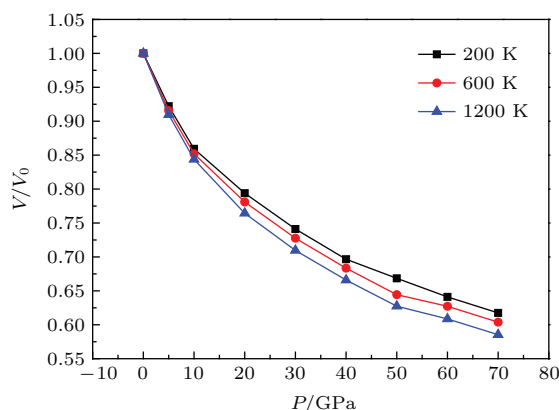


图5 CaS 在不同温度时, V/V_0 与压强的变化关系

Fig. 5. The dependence of pressure P on normalized volume V/V_0 of cubic CaS at different temperatures.

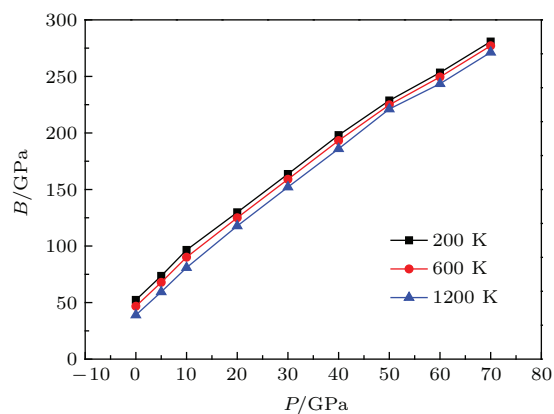


图6 CaS 在不同温度时, 体弹模量 B 随压强的变化

Fig. 6. The dependence of bulk modulus on pressure P of CaS at different temperatures.

热膨胀系数可以直观地反应材料结构的稳定性, CaS 的热膨胀系数在一定压强下随温度的变化关系如图 7 所示. 由图 7 可知, 在一定压强下热膨胀系数随温度的升高而升高, 压强越高, 热膨胀系数随温度的变化越平缓, 当温度低于 400 K 时, 热膨胀系数随温度的变化呈指数增加; 当温度高于 400 K 时热膨胀系数随温度变化而呈现一个微小的斜率线性增加, 这表明 CaS 在高温下有较好的体积

不变性. CaS的体积热膨胀系数在一定温度下随压强的变化关系如图8所示,在一定温度下,热膨胀系数随压强的增大而减小,且在压强小于15 GPa时热膨胀系数随压强增加迅速减小;而当压强大于15 GPa时,热膨胀系数随压强增大而减小的趋势变得缓慢;我们还发现,高压下, $T = 800$ K时的热膨胀系数和 $T = 1200$ K时的热膨胀系数基本相同,这意味着高温高压下CaS的热膨胀系数受影响较小,这表明CaS具有良好的高温、高压结构稳定性.比较图7和图8可以看出,温度对热膨胀系数的影响小于压强对热膨胀系数的影响.

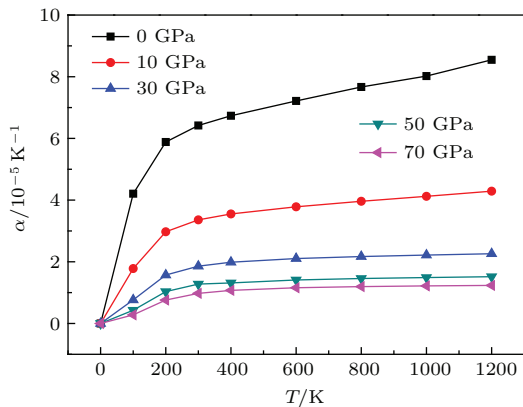


图7 不同压力下CaS热膨胀系数与温度的变化关系
Fig. 7. Thermal expansion coefficient as a function of temperature for CaS at different pressures.

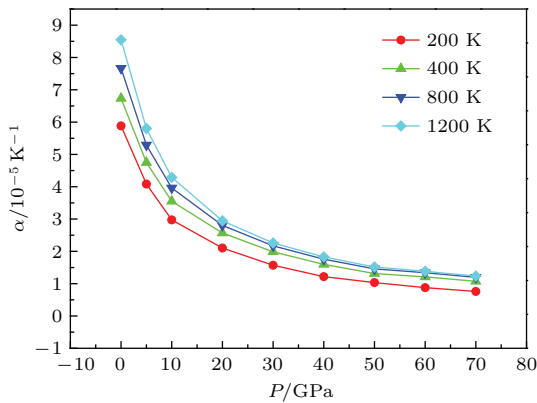


图8 不同温度下CaS热膨胀系数与压力的变化关系
Fig. 8. Thermal expansion coefficient as a function of pressure for CaS at different temperatures.

图9是CaS在压强为0 GPa, 10 GPa, 30 GPa, 70 GPa的情况下,温度从0 K变化到1200 K时热容与温度的变化关系.由图9可知,在一定压强下热容随温度的升高而增加,且当温度低于300 K时,由于非谐效应,热容随温度的增加较快.当温度继续升高非谐效应受到抑制,热容几乎不变

化.当温度一定时,热容随压强的增加降低.同时,由图9的趋势可以说明增大压强与降低温度均可以达到降低热容的效果.当温度高于800 K时,热容已经接近Dulong-Petit极限,即 $6N_A k_B$ ($= 49.90 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),其中 N_A 为阿伏伽德罗常数, k_B 为玻尔兹曼常数.

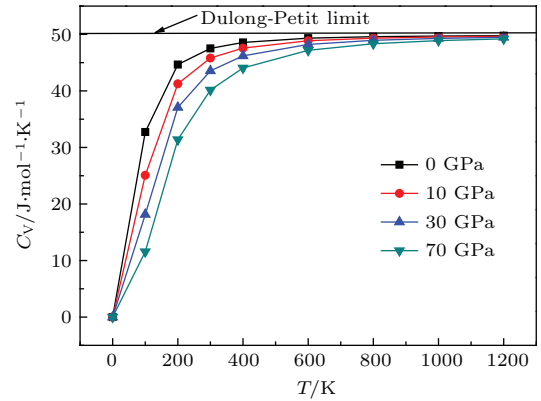


图9 不同压强下CaS的 C_V 与温度的变化关系
Fig. 9. The dependence of C_V on T of CaS at various pressures.

4 结论

在本章中,采用准谐德拜模型与第一性原理相结合的方法,计算了CaS在高压下的晶体结构、电子结构和热力学性质.得到不同压强下的体积、比体积、热膨胀系数、热容.分析表明CaS在零温(0 K)零压条件下,体积在 44.6 \AA^3 时系统最稳定,且CaS具有2.435 eV的 G_V-X_C 带隙. DOS的计算结果表明CaS的价带部分主要是Ca的3s轨道和S的3p轨道贡献,导带部分主要是Ca的4d轨道的贡献和S的3p轨道的少量贡献.在一定温度下,体积变化率、热容和热膨胀系数随压力的升高而降低,体弹模量 B 随压力的升高而增加;当压强一定时,体积变化率和体弹模量 B 随温度的增加而减小,热膨胀系数和热容随温度的增加而增加,当温度高于一定值时,热容 C_V 接近Dulong-Petit极限.

参考文献

- [1] Junzhe Z, Chongyu W 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 1823
- [2] Liu Z L, Cai L C, Chen X R, Jing F Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 024103
- [3] Wang H Y, Chen X R, Zhu W J, Cheng Y 2005 *Phys. Rev. B* **72** 172502
- [4] Lu L Y, Tan J J, Jia O H, Chen X R 2007 *Physica B* **399** 66

- [5] Zhang S H, Liu F T, Cheng X H 2012 *Journal of Yibin University* **12** 50 (in Chinese) [张淑华, 柳福提, 程晓洪 2012 宜宾学院学报 **12** 50]
- [6] Shaukat A, Saeed Y, Ikram N, Akbarzadeh H 2008 *Eur. Phys. J. B* **62** 439
- [7] He J Y, Long Z W, Long C Y, Cai S H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1651 (in Chinese) [何建勇, 隆正文, 龙超云, 蔡绍洪 2010 物理学报 **59** 1651]
- [8] Poncé S, Bertrand B, Smet P F, Poelman D, Mikami M, Gonze X 2013 *Opt. Mater.* **35** 1477
- [9] Xiao H P, Zhou J H, Liu J Z, Cao X Y, Fan H Y, Cen K F 2006 *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* **20** 494 (in Chinese) [肖海平, 周俊虎, 刘建忠, 曹欣玉, 范红宇, 岑可法 2006 高校化学工程学报 **20** 494]
- [10] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [11] Blanco M, Francisco E, Luana V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [12] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T, Joannopoulos J 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [13] Milman V, Winkler B, White J, Pickard C, Payne M, Akhmatkaya E, Nobes R 2000 *Int. J. Quantum. Chem.* **77** 895
- [14] Blanco M, Pendás A M, Francisco E, Recio J, Franco R 1996 *Journal of Molecular Structure: Theochem.* **368** 245
- [15] Flórez M, Recio J, Francisco E, Blanco M, Pendás A M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144112
- [16] Yakel H 1958 *Acta. Cryst.* **11** 46
- [17] Murnaghan F 1944 *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **30** 244
- [18] Cortona P, Masri P 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 8947
- [19] Cortona P, Monteleone A V, Becker P 1995 *Int. J. Quantum. Chem.* **56** 831
- [20] Verma A 2009 *Physica Status Solidi (b)* **246** 345
- [21] Zhang S, Li H, Li H, Zhou S, Cao X 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 1304
- [22] Cortona P, Masri P 1998 *J. Phys.: Condens. Matters* **10** 8947
- [23] Luo H, Greene R G, Ghandehari K, Li T, Ruoff A L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 16232
- [24] Wang F, Wu J, Xia C, Hu C, Hu C, Zhou P, Shi L, Ji Y, Zheng Z, Liu X 2014 *J. Alloys Compd.* **597** 50
- [25] Cheng Y, Zhang T, Qi Y Y 2014 *International Journal of Thermophysics* **35** 145
- [26] Deringer V L, Stoffel R P, Dronskowski R 2014 *Crystal Growth & Design* **14** 871

First-principles investigations on structure and thermodynamic properties of CaS under high pressures*

Wu Ruo-Xi Liu Dai-Jun[†] Yu Yang Yang Tao

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610044, China)

(Received 13 May 2015; revised manuscript received 16 October 2015)

Abstract

First-principles calculations of the electronic structure and thermodynamic properties of calcium sulfide (CaS) have been carried out by the plane-wave pseudopotential density functional theory method. The calculated values of lattice constant, elastic modulus and its derivative for CaS under zero pressure and zero temperature, agree well with the experimental data and some of the existing model calculations. The band structure and density of states are discussed in detail. Moreover, the dependences of the volume variation, bulk elastic modulus, thermal expansion coefficient and heat capacity on pressure have been investigated for the first time, so far as we know. It is concluded that under the condition of zero temperature (0 K) and zero pressure (0 GPa), the volume is 44.6 \AA^3 when the energy of the crystal unit cell reaches a minimum in the structural model of CaS, which is the most stable system. The energy band of CaS is mainly composed of low band gap, valence band and conduction band, the G_V-X_C band gap of CaS is 2.435 eV. The DOS results show that the valence band is mainly of Ca 3s and S 3p, while the conduction band is mainly of Ca 4d and a small amount of S 3p. At a certain temperature, the volume change rate, heat capacity and thermal expansion coefficient decrease with rising pressure, and the body elastic modulus B increases simultaneously. In contrast, when the pressure is constant, the volume change rate and body elastic modulus B decrease with the increase of temperature, while the thermal expansion coefficient and heat capacity increase as the temperature rises. When the temperature is higher than a certain value, the heat capacity C_V is close to the Dulong-Petit limit, and the effect of temperature on the heat capacity is minimal. Furthermore, under the condition of low pressures, the influence of temperature on thermal expansion coefficient is greater than that of the pressure on it.

Keywords: first principles calculations, calcium sulphide, thermodynamic, electronic structure

PACS: 71.15.Mb, 62.50.-p, 65.60.+a

DOI: 10.7498/aps.65.027101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21076131).

[†] Corresponding author. E-mail: liudj@scu.edu.cn