

# Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 电子结构及光学性质的第一性原理研究

张 勇 唐超群<sup>†</sup> 戴 君

(华中科技大学物理系, 武汉 430074)

(2004 年 5 月 25 日收到, 2004 年 7 月 15 日收到修改稿)

采用平面波超软赝势法对 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 基态的几何结构、能带结构和光学特性等进行了系统的研究. 几何结构研究不仅对基态平衡时的几何参量进行了优化计算, 还对内部坐标做了优化, 其结果和实验测量值符合得很好. 电子结构的研究表明, Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 属于宽禁带直接带隙半导体, 禁带宽度为 2.23 eV, W 5d 和 O 2p 轨道之间强烈杂化形成 W—O 共价键. 计算了光学性质, 给出了 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的介电函数实部  $\epsilon_1$ 、虚部  $\epsilon_2$  及相关光学参量. 理论计算的静态介电常数为 5.29.

关键词: Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, 电子结构, 介电函数, 密度泛函理论

PACC: 7115H, 7820W

## 1. 引 言

光学设备对于具有优良非线性光学(NLO)性能的新型材料的需求仍然很强烈<sup>[1]</sup>. 为了探索新的具有非线性光学性能的材料, 进一步弄清材料的结构和光学现象之间的内在联系尤为重要. 不久前, 有关 A<sup>+</sup>-M<sup>6+</sup>-Te<sup>4+</sup>-O (A = Na, K, Rb, Cs; M = Mo, W) 的复合材料被报道<sup>[2]</sup>, 值得注意的是, 具有非中心对称的两种新材料: Na<sub>2</sub>TeW<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>[3]</sup> 和 Cs<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>Te<sub>12</sub><sup>[4]</sup> 都具有良好的非线性光学性质. 近来, 第一性原理计算被成功应用于材料模拟<sup>[5-7]</sup>. 这里, 我们应用第一性原理研究了 Goodey 等人刚合成的新材料 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的基态有关性质<sup>[8]</sup>. 到目前为止, 还未见到有关这一新材料理论方面的报道. 本文采用平面波超软赝势模型<sup>[9]</sup>通过计算晶胞总能量并进行几何优化, 得到了这种新材料的基态平衡体积、原子坐标、键长等几何参量, 并对这种新材料的电子结构、光学性质进行了系统研究. 这些结果对于更好地理解这一新材料的物性是有益的.

## 2. 计算方法

本文采用基于密度泛函理论下的从头计算平面

波超软赝势方法计算了 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 晶体的基态系统能量并进行了几何结构优化, 超软赝势可使计算在较低的截断能下进行<sup>[10]</sup>. 采用广义梯度近似(GGA-PBW)和局域密度近似(LDA-CA-PZ)两种近似方法计算了 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 的基态能量, 在 LDA 近似下计算了电子结构. 本文采用了如下的局域轨道基作为价轨道: Rb (4s, 4p, 5s), Te (5s, 5p), W (5d, 6s), O (2s, 2p), 取平面波截断能  $E_{\text{cut}} = 300\text{eV}$  使能量收敛至  $2 \times 10^{-5} \text{eV/atom}$  以内, 原子受力不超过 0.5 eV/nm, 第一布里渊区按  $2 \times 3 \times 2$  分格.

体系在较小波矢下对光电场的线性响应由复介电常数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  决定. 由于计算电子结构中无论是带间还是带内跃迁频率都远超过声子频率, 而且使用的方法是单电子近似方法, 故仅考虑电子激发. 从量子力学的观点看, 带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰作用下从低能态跃迁到高能态过程. 从直接跃迁概率的定义可推导出晶体介电常数虚部为<sup>[11]</sup>

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{c, v} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{cv}(K)|^2 \times \delta(E_c^K - E_v^K - \hbar\omega) d^3K, \quad (1)$$

其中, 下标 c, v 分别表示导带和价带, BZ 表示第一布里渊区, K 为倒格矢,  $|M_{cv}(K)|^2$  为动量矩阵元; C 为常数;  $\omega$  为圆周频率;  $E_c^K$  和  $E_v^K$  分别为导带和

<sup>†</sup>E-mail: zqtang@public.wh.hb.cn

价带的本征能级.

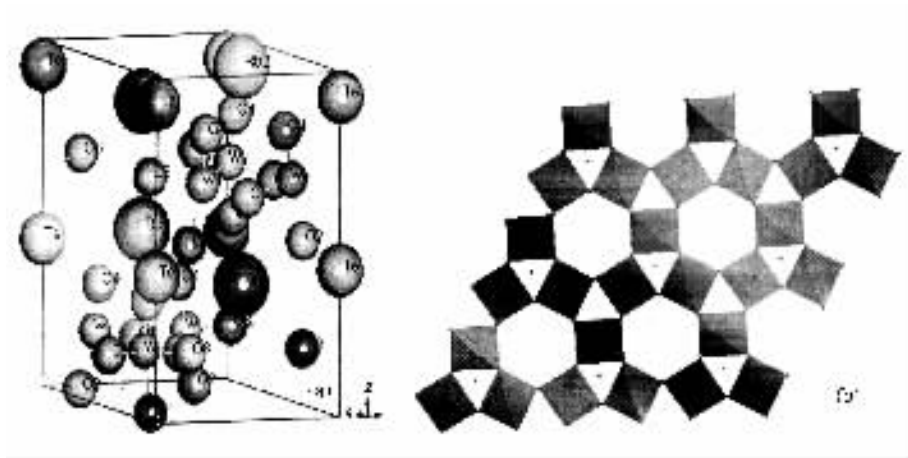


图1  $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  晶体结构模型 (a) 球棒模型(单胞)(b)多面体模型( $3 \times 3 \times 1$ )沿  $xy$  平面

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 几何结构优化

$\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  属于三方晶系, 空间群操作为  $P31c$  (No. 159).  $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  晶体结构如图 1(a) 所示. 每个 W 被 6 个 O 包围, 形成  $\text{W}^{6+}\text{O}_6$  八面体结构. 同一层面相邻两个  $\text{W}^{6+}\text{O}_6$  八面体共享一个 O, 六个八面体通过与 O 相连形成六边形中心对称结构. 每个 Te 与三个 O 相连构成  $\text{Te}^{4+}\text{O}_3$  四面体结构,  $\text{Te}^{4+}\text{O}_3$  通过 O 与  $\text{W}^{6+}\text{O}_6$  八面体相连. 图 1(b) 给出了

$\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  晶胞的多面体模型在  $xy$  面的示意图.

为获得  $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  基态晶格属性, 采用第一性原理 GGA 和 LDA 近似分别计算晶胞总能量  $E$  以确定晶格参数  $a$  和  $c$ . 这可通过最小化晶胞总能量得到. 改变  $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  的晶格体积  $V$  对每个  $V$  计算对应的晶胞总能量. 对得到的数据通过 Murnaghan's 态方程进行拟合:

$$E_{\text{tot}}(V) = \frac{B'_0 V}{B_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{k_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0, \quad (2)$$

拟合得到的总能量和体积间的函数关系如图 2(a), (b) 所示.

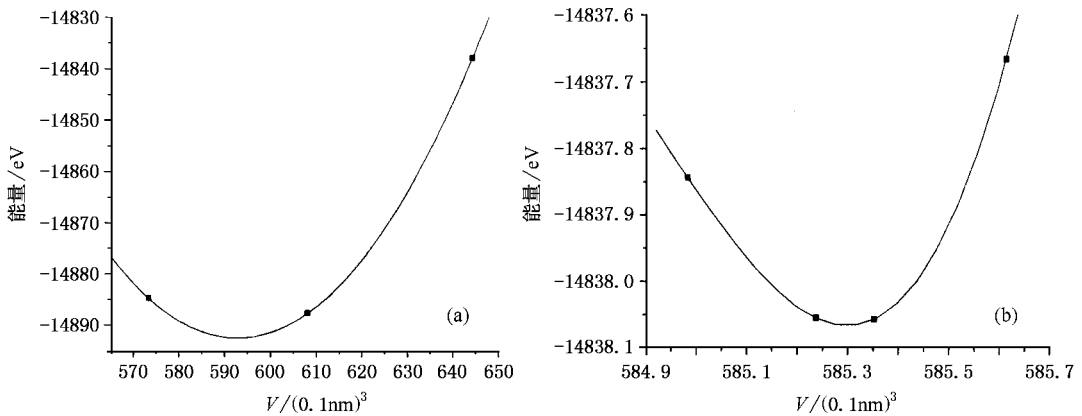


图2 结构优化  $E$ - $V$  关系图 (a) GGA (b) LDA

通过最小化总能量得到晶格的优化体积  $V_0$ . 计算得到的优化原子坐标及晶格参数列于表 1, 部分键长如表 2 所示. 同时, 由 x 射线所得到的原子坐标和晶格参数列于表 1 和表 2. 通过与实验值比较可

以看出, 理论计算所得到的晶格参数与实验值符合得很好, LDA 计算的结果比 GGA 的优化结果更接近实验值, 与实验测量所得的晶格参数相差不超过 2.5%. 由键长可以看出, W—O 键长比 Te—O 键更

紧密.通过优化得到的平衡原子坐标与实验所测得的坐标较为符合.

表 1 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub>的原子坐标\*

			<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>				<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Rb <sub>1</sub>	Exp. *		0.3333	-0.3333	-0.1459	O <sub>1</sub>	Exp.		0.464	-0.075(6)	0.139
	Calc.		0.3333	-0.3333	-0.0939		Calc.		0.464	-0.0903	0.1293
Re <sub>2</sub>	Exp.		0.3333	0.3333	0.4857	O <sub>2</sub>	Exp.		0.128	-0.124(6)	0.001
	Calc.		0.3333	-0.3333	0.4943		Calc.		0.133	-0.13095	0.0007
Te <sub>1</sub>	Exp.		0.0000	0.000	-0.0772	O <sub>3</sub>	Exp.		0.255	0.121	0.187
	Calc.		0.0000	0.000	-0.0748		Calc.		0.245	0.1284	0.1783
W <sub>1</sub>	Exp.		0.1952	-0.1441	0.17289	O <sub>4</sub>	Exp.		0.193	-0.185	0.313
	Calc.		0.1883	-0.1496	0.16838		Calc.		0.196	-0.1912	0.3151

\* 实验值均取自文献 [8].

表 2 计算和实验测得的晶格参数和部分键长

	Exp (XRD) <sup>[8]</sup>	Cal. (LDA)	Cal. (GGA)
<i>a</i> , <i>b</i> /nm	0.72980(2)	0.7433	0.7456
<i>c</i> /nm	1.2064(2)	1.2235	1.2324
<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	0.5564545	0.585353	0.593.259
W—O <sub>3</sub> /nm	1.766	1.896	
W—O <sub>4</sub> /nm	1.755	1.827	
Te—O <sub>2</sub> /nm	1.851	1.911	

### 3.2. 电子结构性质

采用上面结构优化所得到的几何参数,利用平面波超软赝势 LDA 近似计算得到了 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 沿布里渊区高对称点方向的能带结构如图 3 所示.图中导带相对于价带的距离没有使用剪刀操作(使导带相对于价带上移),以便使能带图反映出计算所得的真实的禁带宽度.图中均选取 Fermi 能级为零点.

由能带图可以看出,Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub>属直接带隙半导体,在  $\Gamma$  点处禁带宽度最小,为 2.23eV.根据众所周知的局域密度近似和广义梯度近似在计算基态能带时会产生较小的带隙能<sup>[12,13]</sup>可以预测,其实际带隙为  $\Delta E \geq 2.23\text{eV}$ .

图 4 和图 5 分别给出了 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub>总态密度和分态密度图.总态密度图中最低价带( $E < -10\text{eV}$ )几乎全部由 Rb 和 O 的 s 态构成.较低价带(-10—-7.5eV)态密度主要由 Rb 4p 轨道和 Te 的 5s 轨道态构成,其中,Rb 的 p 态在 -8eV 附近有极高的占据态密度,O 的 2p 态在该区域内有微量贡献,而 W 在此能量范围内的电子态占有概率近乎为零.由图 6 可以看出,无论是 Rb 2p 态还是 Te 5s 态,在较低价带区域内都有较窄的占有宽度,具有明显的局

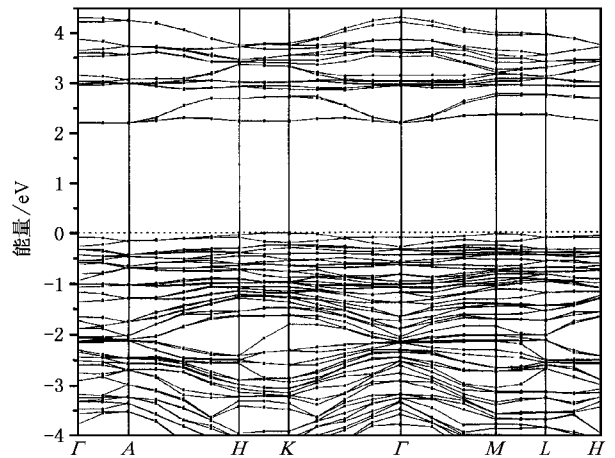


图 3 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub>能带结构图

域性.费米能级附近的价带(-7.5—0eV)主要由 Te p 和 O p 态电子及 W 的 d 态电子所贡献,而 Rb 对价带的贡献可以忽略不计.价带顶几乎全部由 Te 5p 和 O 2p 电子态所占据.

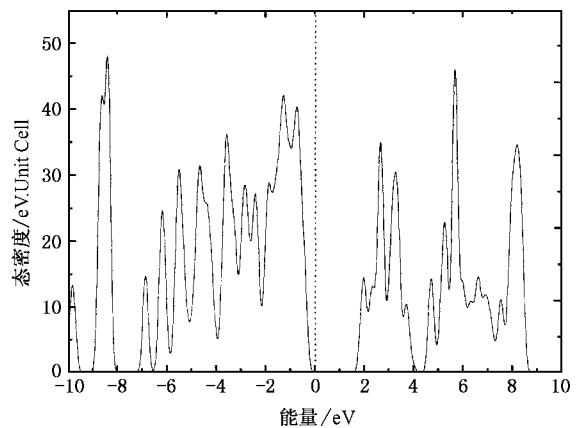


图 4 Rb<sub>2</sub>TeW<sub>3</sub>O<sub>12</sub>态密度分布图

导带(2—9eV)主要是由 Rb, Te 的 p 态和 W 5d 态贡献形成的,由图 4 可以看出,导带被分为两部分,其中下部分导带(2.1—4.7eV)主要由 W 的  $t_{2g}$  态构成,上部分(4.7—9eV)主要由 W  $e_g$  和 Te p 态贡献.这主要源于 W 5d 轨道分裂所致,根据晶体场理论<sup>[14]</sup>处于八面体中的 W 由于晶体场的作用,使得 W 5d 轨道被分裂为  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  和  $e_g(d_{z^2},$

$d_{x^2-y^2})$  态.

由图 5 可以看出, W 和 O 在价带区严重重叠,这表明 W 5d 和 O 2p 强烈杂化,在  $\text{WO}_6$  中, W—O 以共价键强烈相互作用, Te—O 亦主要表现为共价键特性,而  $\text{Rb}^+$  5p 态和 O 2p 态重叠较少, Rb—O 以离子键为主.这些特征可以在图 6 的电子密度分布图中得到进一步的证实.

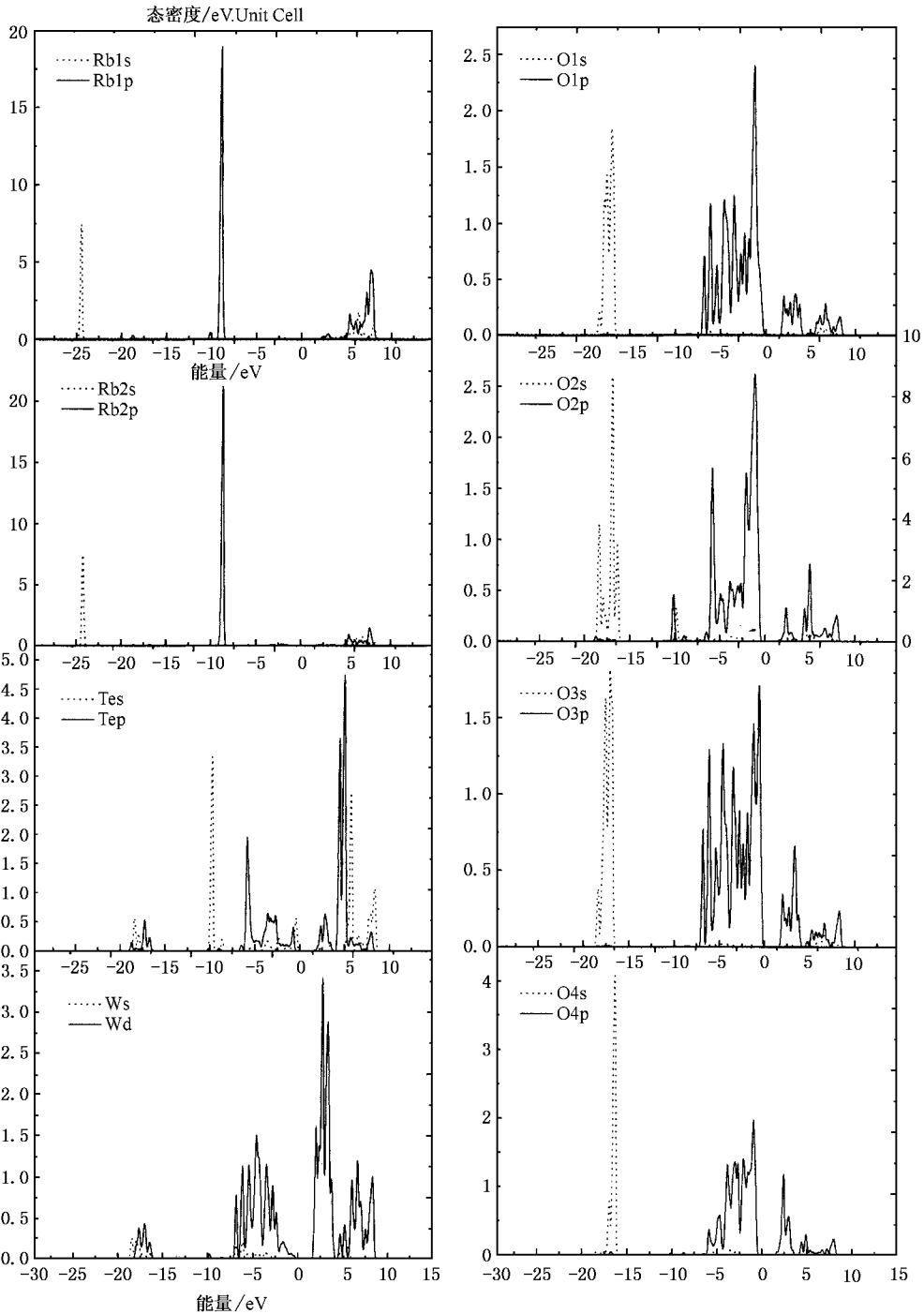


图 5  $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  各原子分态密度图

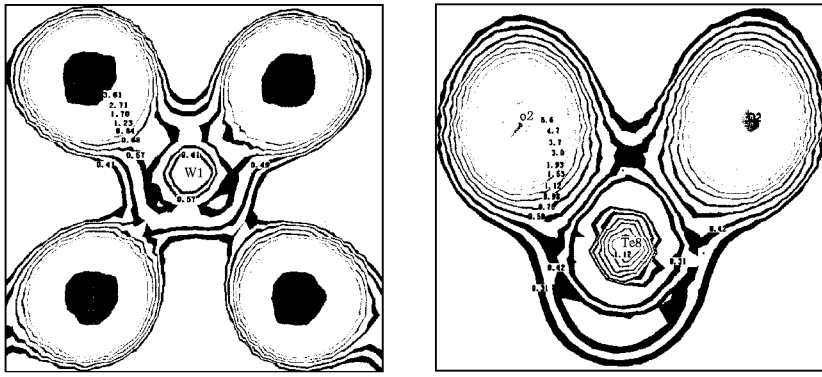


图 6 沿  $O_1-W-O_3$  (a) 和  $Te-O$  (b) 方向作平面截取  $Rb_2TeWO_{12}$  电荷密度分布所得的等值线 (单位:  $electron(0.1nm)^3$ ) 示意图

为观察  $Rb_2TeWO_{12}$  中电子密度分布及原子间成键特性,图 6 给出了电子密度分布图(用平面截取三维电子密度分布图的二维图示),从图 6 中可以看出, O 原子周围的电子几乎呈球对称分布,相反, W 周围的电子密度等高线和 O 之间呈各向异性,表现为明显的共价键特征.在三维视图下,每个 W 与 6 个 O 电子密度高度重叠(图 6 中只显示了与 2 个 O 的重叠部分),形成  $W^{6+}O_6$  八面体结构. Te 和  $O_2$  之间电荷分布亦具有非对称性,以共价键相互作用为主,但相互作用比 W—O 要弱,这可能与 W—O 键比 O—Te—O 键更短有关.以上电子密度分布图和图 5 中分态密度的结论是一致的.

### 4. 光学特性

用第一性原理赝势平面波方法计算了  $Rb_2TeWO_{12}$  光学性质,所得到的介电函数实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  如图 7 所示.  $Rb_2TeWO_{12}$  属三方晶系单光轴晶体,为了研究  $Rb_2TeWO_{12}$  的光学各向异性性质,我们将其介电函数之虚部分成如图 8 所示的两部分:  $\epsilon_{2xy}$  和  $\epsilon_{2z}$ . 其中  $\epsilon_{2xy}$  表示沿平行于晶胞图 1(a) 中  $xy$  轴方向极化,  $\epsilon_{2z}$  为沿  $z$  方向.

由图 8 可以看出,  $\epsilon_{2xy}$  的基本吸收边位于 2.11eV,这和  $Rb_2TeWO_{12}$  的直接带隙相对应,源于价带顶至导带底的直接带间跃迁,吸收边以上有 6 个主峰,在 3.32eV 处的峰高而尖.  $\epsilon_{2z}$  的吸收边位于 2.3eV 处,最高峰位比  $\epsilon_{2xy}$  对应的频率(图中以能量单位 eV 表示)略大,位于 3.54eV 处.  $\epsilon_{2xy}$  最高峰对应的值为 32.6,明显高于  $\epsilon_{2z}$  最高峰值 13.4,这种差异主要来源于  $Rb_2TeWO_{12}$  几何结构的非对称性.由于

没有实验数据比较,这里不再详述各峰的位置.图 7 中  $\epsilon_1$  在频率为 0 的极限情况对应的是材料的静态介电常数,我们计算的结果为 5.29.

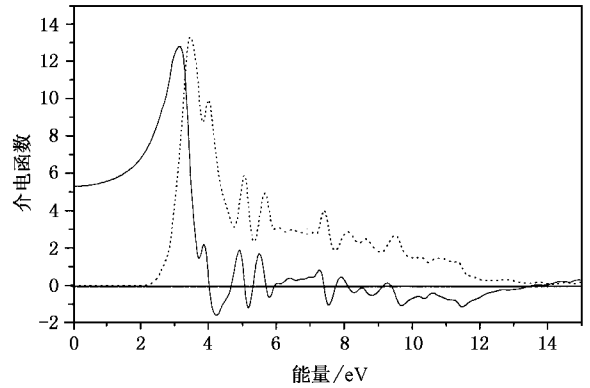


图 7 计算得到的  $Rb_2TeWO_{12}$  介电函数的实部(实线)和虚部(虚线)

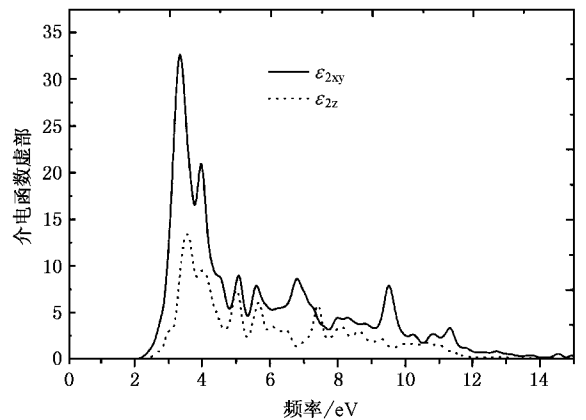


图 8  $Rb_2TeWO_{12}$  介电函数在不同方向的分量

由介电函数虚部谱可以方便的得到光电导率的实部谱(图 9).从图 9 可以看出,  $Rb_2TeWO_{12}$  的光电导率峰主要出现在 2.3—11eV 对应的频率范围内,

在 2.3eV 附近开始出现带间跃迁, 根据能带和态密度的结果( 见图 3 A ), 不难判断这些光电导主要来源于从占据的 O 2p 向 Te 5p 和 W 5d 的跃迁.

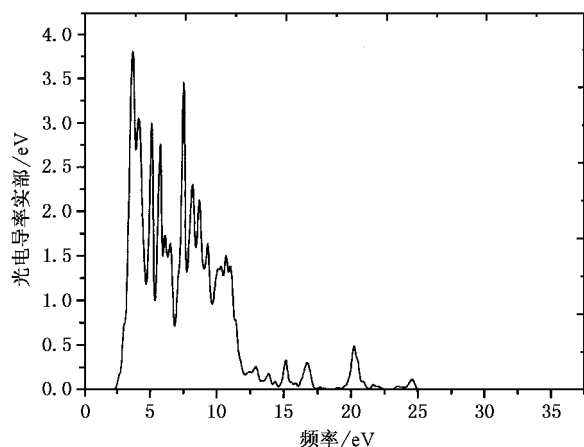


图 9 由介电函数得到的  $\text{Rb}_2\text{TeWO}_{12}$  光电导图

## 5. 结 论

本文利用平面波超软赝势方法对  $\text{Rb}_2\text{TeWO}_{12}$  的带结构、晶格常数等性质进行了第一性原理计算. 根据基态总能量和体积的关系计算出了晶格参数. 计算得到的晶格常数与实验值符合得很好. 电子结构的计算结果表明, W 5d 态与 O 2p 态强烈成键, W—O 之间有着比 Te—O 更强的共价键相互作用. 能带结构计算表明,  $\text{Rb}_2\text{TeWO}_{12}$  属于直接宽禁带半导体, 我们对其禁带宽度作了理论上的预言. 为研究  $\text{Rb}_2\text{TeWO}_{12}$  的光学性质, 我们计算了其介电函数, 并给出了  $\text{Rb}_2\text{TeWO}_{12}$  的静态介电常数. 由于有些参数目前还没有实验数据可以对照, 难以得到计算结果的实际误差, 这些理论计算结果有待实验的检验并为以后的实验工作提供理论参考.

- [ 1 ] Auciello O , Scott J F and Ramesh R 1998 *Phys. Today* **40** 22
- [ 2 ] Balraj V and Vidyasagar K 1999 *Inorg. Chem.* **38** 5809
- [ 3 ] Goodey J , Broussard J and Halasyamani P S 2002 *Chem. Mater.* **14** 3174
- [ 4 ] Vidyavathy B and Vidyasagar K 1998 *Inorg. Chem.* **37** 4764
- [ 5 ] Shen W Y and Kang J Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **51** 645 ( in Chinese ) 沈耀文、康俊勇 2001 物理学报 **51** 645 ]
- [ 6 ] Tan M Q , Tao X M and Xu X J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3142 ( in Chinese ) 谭明秋、陶向明、徐小军 2003 物理学报 **52** 3142 ]
- [ 7 ] Lin Z S , Wang Z Z , Chen C T and Li M X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1145 ( in Chinese ) 林哲帅、王志中、陈创天、李明宪 2003 物理学报 **50** 1145 ]
- [ 8 ] Goodey J , Ok M K and Hofmann C 2003 *Journal of Solid State Chem.* **175** 3
- [ 9 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 10 ] Rappe A M , Rabe K M , Kaxiras E and Joannopoulos 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1227
- [ 11 ] Shen Xuechu 1992 *Optical Property of Semiconductor* ( Beijing : Science Press ) p76
- [ 12 ] Perdew J P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [ 13 ] Stampfl C 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [ 14 ] Liu R Z 1983 *Elementary Quantum Chemistry* ( Beijing : Science Press ) p12 ( in Chinese ) 刘若庄等 1983 量子化学基础( 北京 : 科学出版社 ) 第 12 页 ]

# Ab initio studies on the electric and optical properties of $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$

Zhang Yong Tang Chao-Qun Dai Jun

( *Department of Physics , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China* )

( Received 25 May 2004 ; revised manuscript received 15 July 2004 )

## Abstract

By using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method , the geometric parameters , electric and optical properties of  $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  are investigated. The equilibrium lattice constants are in good agreement with experimental data. The electric structures reveal that  $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  is a direct wide-band semiconductor and the band gap is 2.23eV ; W 5d and O 2p states form a strong W—O covalent bond. Optical properties have been studied and we have presented the dielectronic functions  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_2$  . Static dielectric constant  $\epsilon_0 = 5.29$  have been gained.

**Keywords :**  $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$  , electronic structure , dielectric function , density functional theory

**PACC :** 7115H , 7820W