

# 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<sup>\*</sup>

宇 霄<sup>1)</sup> 罗晓光<sup>2)</sup> 陈贵锋<sup>1)</sup> 沈 俊<sup>1)</sup> 李养贤<sup>1)†</sup>

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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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,  $\text{Ba}$  或  $\text{Sr}$  原子与  $\text{HfO}_3$  基团之间形成的化学键主要是离子键, 而  $\text{Hf}$  原子与  $\text{O}$  原子之间形成的主要是共价键.

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( $\text{ABO}_3$ )中,  $A$  离子和  $\text{O}$  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.

碱土钨酸盐如  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  的熔点为  $2893 \text{ K}^{[1]}$ , 而  $\text{SrHfO}_3$  的熔点高达  $3200 \text{ K}^{[2,3]}$ . 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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  已经有了一些研究, 例如 Kennedy 等人<sup>[4]</sup>研究了不同温度下  $\text{SrHfO}_3$  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<sup>[5]</sup>研究了  $\text{BaHfO}_3$  的一些热学和力学性质. 在理论计算方面, Kitamura 等人<sup>[6]</sup>使用 SCC-XHTB (self-consistent-charge extended Huckel tight-binding) 方法研究了  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{SrHfO}_3$  等一系列钙钛矿化合物的电子结构. Stachiotti 等人<sup>[7]</sup>对  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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钨酸盐  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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

<sup>\*</sup> 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.

<sup>†</sup> E-mail: admat@jsemail.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 原子为中心的钙钛矿晶胞,空间群为  $Pm\bar{3}m$ ,见图 1. 其中  $\text{BaHfO}_3$  使用的晶格常数为  $a = 4.171 \text{ \AA}$ ,它是 Maekawa<sup>[5]</sup>利用 X 射线衍射在室温下测得的立方结构的晶格常数, $\text{SrHfO}_3$  使用的晶格常数为  $a = 4.069 \text{ \AA}$ ,它是 Hoffmar<sup>[8]</sup>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.  $\text{BaHfO}_3$  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, $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  的晶格常数略大于  $\text{SrHfO}_3$  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.

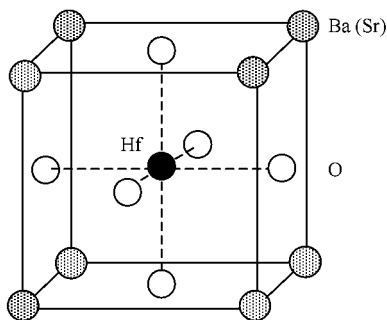


图 1 立方  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  的晶胞结构

表 1  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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	$\text{BaHfO}_3$		$\text{SrHfO}_3$	
	计算	实验 <sup>[5]</sup>	计算	实验 <sup>[9]</sup>
$a/\text{\AA}$	4.310	4.171	4.269	4.069
$C_{11}/\text{GPa}$	317.5	-	371.3	-
$C_{12}/\text{GPa}$	26.6	-	60.8	-
$C_{44}/\text{GPa}$	74.3	-	60.9	-
$B/\text{GPa}$	123.6	-	164.3	-
$G/\text{GPa}$	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<sup>[10]</sup>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<sup>[11]</sup>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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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<sup>[12]</sup>也在不同的  $\text{ABO}_3$  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<sup>[13]</sup>:  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}|$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ . 表 1 计算得到的  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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

$\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  中的 Hf 和 O 的 PDOS 图与  $\text{SrHfO}_3$  中的结果相似,本文只给出了  $\text{BaHfO}_3$  中的 Hf 和 O 的 PDOS 图. 从图 2 中总的 DOS 谱可以看到,在  $-5 \text{ eV}$  到  $15 \text{ eV}$  之间, $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  具有极其相似的态密度. 从  $\text{BaHfO}_3$  的 PDOS 图中可以看到, $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  在价带顶  $-5 \text{ eV}$  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, BaHfO<sub>3</sub> 和 SrHfO<sub>3</sub> 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.

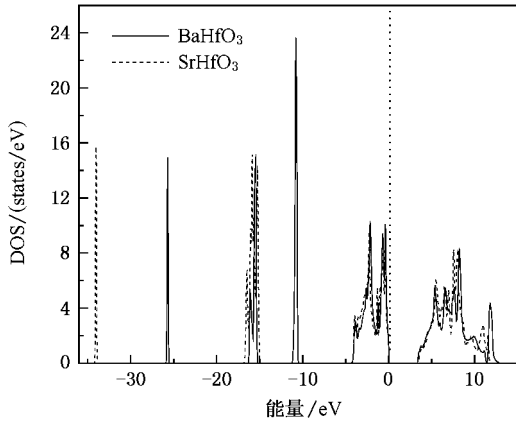


图 2 BaHfO<sub>3</sub> 和 SrHfO<sub>3</sub> 的 DOS 图

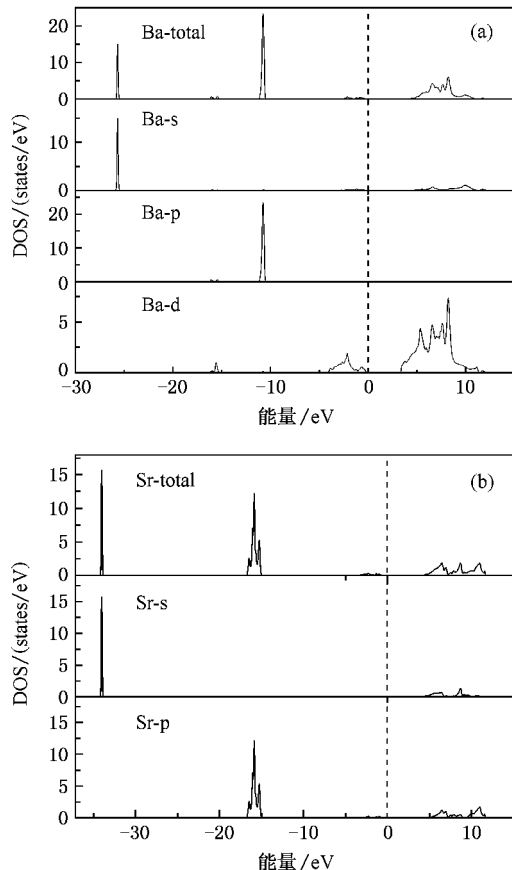


图 3 BaHfO<sub>3</sub> 中的 Ba (a) 和 SrHfO<sub>3</sub> 中的 Sr (b) 的 PDOS 图

在能量更低的区域 (-35—-10 eV), BaHfO<sub>3</sub> 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 BaHfO<sub>3</sub> 的结果不同, SrHfO<sub>3</sub> 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.

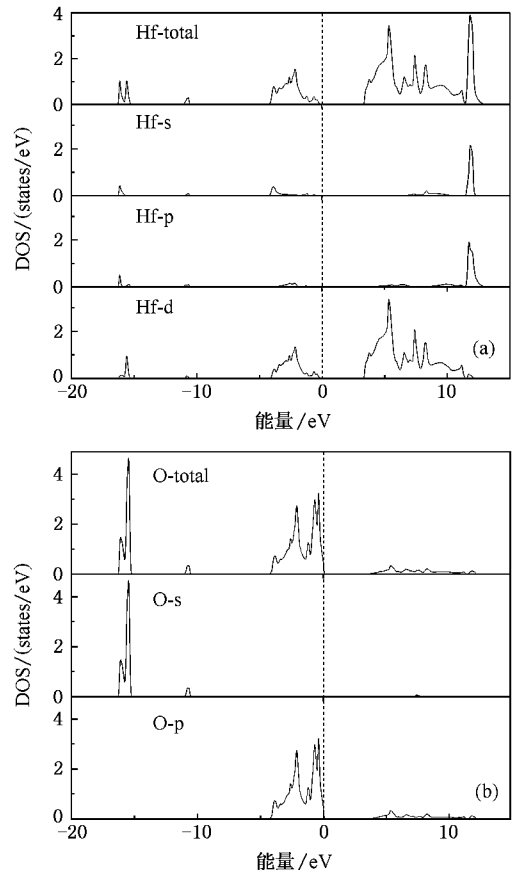


图 4 BaHfO<sub>3</sub> 中的 Hf 的分态密度图 (a) 和 O 的分态密度图 (b)

### 3.3.2. 能带结构

BaHfO<sub>3</sub> 和 SrHfO<sub>3</sub> 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  $\Gamma$  点, 价带顶均在 R 点. BaHfO<sub>3</sub> 和 SrHfO<sub>3</sub> 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.

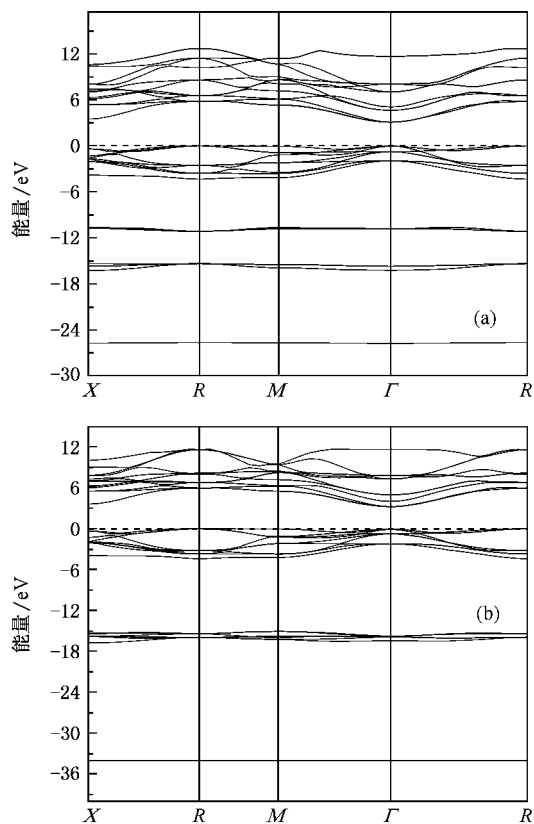


图 5  $\text{BaHfO}_3$  (a) 和  $\text{SrHfO}_3$  (b) 的能带结构图

### 3.3.3. 电荷密度分布

图 6 列出了  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{HfO}_3$  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.

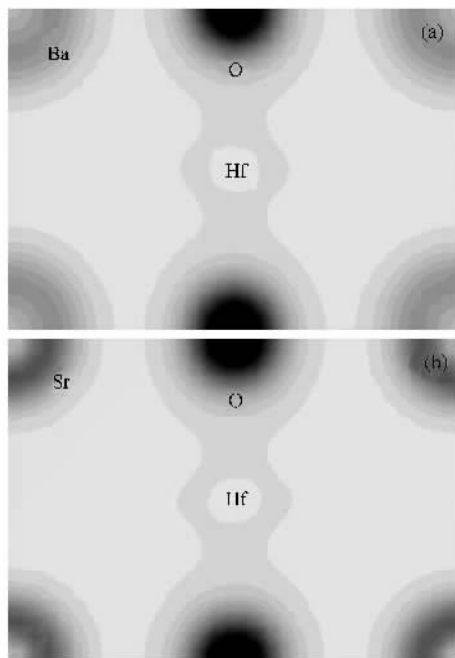


图 6  $\text{BaHfO}_3$  (a) 和  $\text{SrHfO}_3$  (b) 的 (110) 晶面的电荷密度图

## 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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  的晶格常数略大于  $\text{SrHfO}_3$  的晶格常数, $\text{SrHfO}_3$  的体弹性模量大于  $\text{BaHfO}_3$  的体弹性模量. $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  和  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{HfO}_3$  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 $X\text{HfO}_3$ ( $X = \text{Ba} , \text{Sr}$ )<sup>\*</sup>

Yu Xiao<sup>1)</sup> Luo Xiao-Guang<sup>2)</sup> Chen Gui-Feng<sup>1)</sup> Shen Jun<sup>1)</sup> Li Yang-Xian<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> *School of Materials Sciences and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China*

<sup>2)</sup> *College of Material Science and Engineering , Yanshan University , Qinhuangdao 066004 , China*

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

### Abstract

Perovskite-type  $\text{BaHfO}_3$  and  $\text{SrHfO}_3$  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  $\text{BaHfO}_3$  and  $\text{SrHfO}_3$  are calculated after structural relaxation. The calculation results show that both  $\text{BaHfO}_3$  and  $\text{SrHfO}_3$  are indirect semiconductors with relatively higher bulk moduli. In the unit cell , the ionic bond is formed between Sr ( Ba ) atom and  $\text{HfO}_3$  , while the covalent bond is formed between Hf atom and O atom.

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

**PACC** : 7115H , 3120R

<sup>\*</sup> 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 ).

<sup>†</sup> E-mail : admat@jmail.hebut.edu.cn