

# First-Principles Calculations of Elastic, Electronic and Optical Properties of Tetragonal SrHfO<sub>3</sub> Crystal

Jiangang Ding, Liping Feng, Qijun Liu, Zhengtang Liu

State Key Lab of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an

Email: dianerliu@yahoo.com.cn

Received: Mar. 30th, 2011; revised: May 25th, 2011; accepted: May 26th, 2011.

**Abstract:** Structural parameters, elastic properties, electronic structure and optical properties of t-SrHfO<sub>3</sub> have been investigated using the plane waves ultrasoft pseudopotential technique based on the density functional theory (DFT). The calculated lattice parameters are in good agreement with the experimental data and the calculated elastic constants show that t-SrHfO<sub>3</sub> is elastically stable. The calculated results of electronic structure show t-SrHfO<sub>3</sub> belongs to direct band gap perovskite composite oxides with the band gap of 3.39 eV. The optical linear response functions of t-SrHfO<sub>3</sub> as a function of photon energy were obtained including the complex dielectric function, complex of refractive, reflectivity, absorption coefficients, loss function and complex conductivity function from (100) and (001) directions. The static dielectric constants are 3.69 and 3.73, the refractivity indices are 1.92 and 1.93 from (100) and (001) directions, respectively. The calculated optical properties of t-SrHfO<sub>3</sub> show an optical anisotropy in the components of polarization directions (100) and (001), which offer a theoretical basis for the applications of t-SrHfO<sub>3</sub>.

**Keywords:** Tetragonal SrHfO<sub>3</sub>; Elastic Properties; Electronic Structure; Optical Properties; First-Principles

## 四方晶相 SrHfO<sub>3</sub> 弹性性质、电子结构和光学性质的第一性原理计算

丁建刚, 冯丽萍, 刘其军, 刘正堂

西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安

Email: dianerliu@yahoo.com.cn

收稿日期: 2011年3月30日; 修回日期: 2011年5月25日; 录用日期: 2011年5月26日

**摘要:** 本文采用基于密度泛函理论(DFT)框架下广义梯度近似平面波超软赝势法, 对四方晶相 SrHfO<sub>3</sub> 的晶体结构、弹性性质、电子结构和光学性质进行了计算。计算得到的晶格常数与实验值相符; 计算结果表明四方 SrHfO<sub>3</sub> 的晶体结构是稳定的, 属于直接带隙钙钛矿型复合氧化物, 最小带隙为 3.39 eV; 计算并分析了四方 SrHfO<sub>3</sub> 在(100)和(001)方向上光学线性响应函数随光子能量的变化关系, 包括复介电函数、复折射率、反射光谱、吸收光谱、损失函数和光电导谱; 计算得到其静态介电常数在(100)和(001)方向上分别为 3.69 和 3.73, 折射率分别为 1.92 和 1.93; 计算结果表明了四方 SrHfO<sub>3</sub> 在(100)和(001)方向上具有光学各向异性, 这为四方 SrHfO<sub>3</sub> 的应用提供了理论依据。

**关键词:** 四方晶相 SrHfO<sub>3</sub>; 弹性性质; 电子结构; 光学特性; 第一性原理

### 1. 引言

钙钛矿结构具有相对简单的晶体结构及特殊的性能, 并且具有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<sup>[1]</sup>。另外, ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿结构由于在磁性、电子和传输性能方面的特殊性质<sup>[2-5]</sup>, 使其在光学波导、激光器基质晶体、高温氧气传感器、高压电容器等方面有着广

泛应用<sup>[6-8]</sup>, 所以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。钙钛矿结构 SrHfO<sub>3</sub>, 具有热传导率低、高熔点(3200 K)、高热膨胀系数和耐腐蚀等特点, 可以在高温合金表面制备一层热障涂层(thermal barrier coating, TBC), 以提高燃气轮机的工作效率和延长发动机的寿命<sup>[9-11]</sup>。因此, SrHfO<sub>3</sub> 在未来有着广阔的应用前景<sup>[12]</sup>, 故对它的研究有着重要的

现实意义。

目前,在实验方面和理论计算方面对 SrHfO<sub>3</sub> 都已开展研究。实验方面, Hoffman<sup>[13]</sup>利用 X 射线测量了它在室温下立方结构的晶格常量为  $a = 0.4069$  nm; Kennedy 等人<sup>[14]</sup>研究了 SrHfO<sub>3</sub> 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。在理论计算方面, Kitamura 等人<sup>[15]</sup>使用 SCC-XHTB 方法研究了 SrHfO<sub>3</sub> 的电子结构; Vali<sup>[16]</sup>对七种 SrHfO<sub>3</sub> 晶相的几何结构进行了计算。但到目前为止,人们对四方相 SrHfO<sub>3</sub> 的基本结构和物理特性之间的关系还没有系统的理论研究。因此,本文采用基于密度泛函理论(DFT)的平面波超软赝势法计算了四方 SrHfO<sub>3</sub> 的弹性常数、电子结构和光学性质,并从理论上分析了它们之间的关系,为实验研究及实际应用提供了理论支持。

## 2. 计算方法与模型

本文采用 Materials Studio 中的 CASTEP 模块进行计算。此模块基于密度泛函方法的从头算量子力学程序:利用平面波赝势方法,将离子势用赝势替代,电子波函数用平面波基矢组展开,电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(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<sup>[17]</sup>。在本文的计算中,原子赝势采用的是 Vanderbilt 超软赝势,平面波截断能为 450 eV,布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 的  $4 \times 4 \times 3$  进行分格,交换相关函数由 GGA/PW91 来处理。自洽场运算中,自洽精度设为每个原子能量收敛至  $5.0 \times 10^{-6}$  eV,作用在每个原子上的力不超过 0.1 eV/nm,内应力不大于 0.02 GPa。在用超软赝势描述价电子与芯态关系时,O 的  $2s^2$ 、 $2p^4$ , Sr 的  $4s^2$ 、 $4p^6$ 、 $5s^2$  以及 Hf 的  $5d^2$ 、 $6s^2$  为价电子。四方相 SrHfO<sub>3</sub> 的空间群为 I4/mcm,原子坐标 Sr(0,0.5,0.25), Hf(0,0,0), O1(0,0,0.25), O2(0.2828,0.7828,0),如图 1 所示<sup>[14]</sup>。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 晶体结构

经过优化计算,获得了四方 SrHfO<sub>3</sub> 基态晶格结构,使得整个体系的总能量最小,优化后得到的晶格参数列于表 1,同时与其他理论计算值<sup>[16,18]</sup>及实验值<sup>[14]</sup>

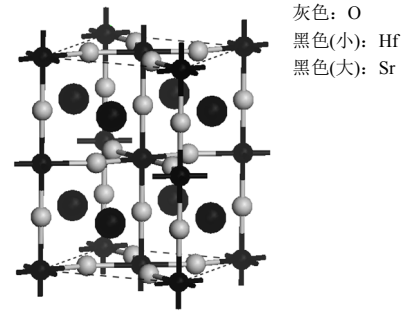


Figure 1. Crystal structure of tetragonal SrHfO<sub>3</sub>  
图 1. 四方晶相 SrHfO<sub>3</sub> 晶体结构

Table 1. Optimized structural parameters for tetragonal SrHfO<sub>3</sub> compared with the results of other calculated results<sup>[16,18]</sup> and experiment<sup>[14]</sup> data  
表 1. 优化后四方 SrHfO<sub>3</sub> 的晶格参数与计算值<sup>[16,18]</sup>及实验值<sup>[14]</sup>比较

	CASTEP GGA(PW-91)	ABINIT LDA <sup>[16]</sup>	CASTEP LDA <sup>[18]</sup>	Experiment <sup>[14]</sup>
$a$ (nm)	0.59060	0.56975	0.57849	0.57907
$c$ (nm)	0.86004	0.80799	0.84889	0.82121

进行了对比。通过比较可以看出,理论计算值与实验值都能很好吻合,说明计算结果是可信的。

### 3.2. 弹性性质

四方晶相 SrHfO<sub>3</sub> 的体积模量和剪切模量有两种不同的计算方法,一种是 Reuss<sup>[19]</sup>提出的在晶粒边界上的应变连续性来计算,另一种是 Voigt<sup>[20]</sup>提出的在晶粒边界上的应力连续性来计算。Hill<sup>[21]</sup>通过极值原理证明 Reuss 和 Voigt 模型的计算结果分别是弹性常数的下限和上限,因此 Hill 模型取 Reuss 和 Voigt 模型计算结果的算术平均值:

$$B_{Reuss} = \left[ (2S_{11} + S_{33}) + 2(S_{12} + 2S_{13}) \right]^{-1}, \quad (1)$$

$$B_{Voigt} = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + 2C_{13}), \quad (2)$$

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}(B_{Reuss} + B_{Voigt}), \quad (3)$$

$$G_{Reuss} = 15 \left[ 4(2S_{11} + S_{33}) - 4(S_{12} + 2S_{13}) + 3(2S_{44} + S_{66}) \right]^{-1} \quad (4)$$

$$G_{Voigt} = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5}(2C_{44} + C_{66}), \quad (5)$$

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}(G_{Reuss} + G_{Voigt}) \quad (6)$$

利用 CASTEP 求解了晶胞在发生变形时的结合能曲线, 计算得到了四方 SrHfO<sub>3</sub> 的弹性常数(单位: GPa):  $C_{11} = 239.4$ ,  $C_{12} = 111.5$ ,  $C_{13} = 78.6$ ,  $C_{33} = 404.4$ ,  $C_{44} = 78.4$ ,  $C_{66} = 115.6$ . 计算得到  $C_{33} > C_{11}$  表明在 {001} 面上最近邻原子之间的相互作用强于 {100} 面。同时, 根据四方结构晶体的弹性稳定性准则<sup>[22]</sup>:

$$\begin{aligned} (C_{11} - C_{12}) > 0, & (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, & C_{11} > 0, \\ C_{33} > 0, & C_{44} > 0, & C_{66} > 0, \\ (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0 & (7) \end{aligned}$$

可知, 计算得到的四方 SrHfO<sub>3</sub> 的弹性常数满足以上稳定性条件, 所以四方 SrHfO<sub>3</sub> 的晶体结构是稳定的。另外, 根据 Voigt-Reuss-Hill 公式计算得到四方 SrHfO<sub>3</sub> 的体积和剪切模量分别为: 155.5 GPa, 91.5 GPa。根据材料的 B/G 可以判断材料的延展性和脆性。一般情况下, B/G 的数值越大表明材料的延展性越好, 区分的标准数值为 1.75。计算得到 B/G 为 1.699, 说明四方 SrHfO<sub>3</sub> 属于脆性材料。

### 3.3. 电子结构

四方晶相 SrHfO<sub>3</sub> 能带结构图如图 2 所示。计算得到四方 SrHfO<sub>3</sub> 的导带底和价带顶均在  $\Gamma$  点, 最小带隙为 3.39 eV, 小于实验值 6.1 eV<sup>[23]</sup>, 这是由于计算方法本身在求解激发态能量时的不足使得得到的带隙会比实验值小。图 3 是四方晶相 SrHfO<sub>3</sub> 的总态密度及分态密度图。由图可知, 能量在 -33.85 eV 至 -31.9 eV 之间的峰是由 Sr-s 轨道贡献的; 能量在 -17.9 eV 至 -13.1 eV 之间的峰是由 Sr-4p 轨道和 O-2s 轨道贡献的, 并形成了 Os-Hfp $\sigma$  键; 在费米面附近的价带主要由 O-2p 轨道构成, 同时杂化 Hf-5d 轨道, 并形成了 Op-Hfd $\sigma$  键和 Op-Hfd $\pi$  键; 导带主要是由 Hf-5d 轨道贡献的, 同时杂化了 O-2p。

### 3.4. 光学性质

本文计算得到四方 SrHfO<sub>3</sub> 的最小带隙小于实验值, 这虽然不影响计算结果对电子结构的分析, 但是在光学性质的分析时, 考虑到计算得到的带隙比实验值小, 需要通过剪刀算符进行修正, 计算得到的带隙为 3.39 eV, 引入的修正因子为 2.71 eV, 将带隙提高到实验结果 6.1 eV<sup>[23]</sup>。在图 4 所计算的四方晶相 SrHfO<sub>3</sub>(100) 和 (001) 方向的介电常数曲线图中可以看出, 介电函数

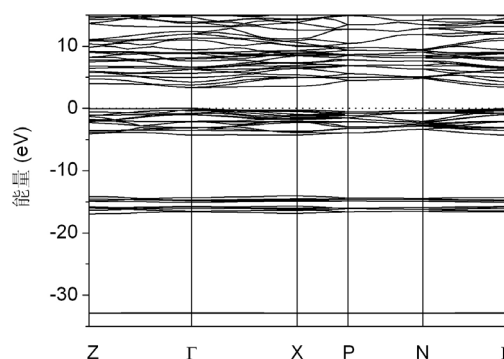


Figure 2. Band structure of tetragonal SrHfO<sub>3</sub>  
图 2. 四方 SrHfO<sub>3</sub> 能带结构

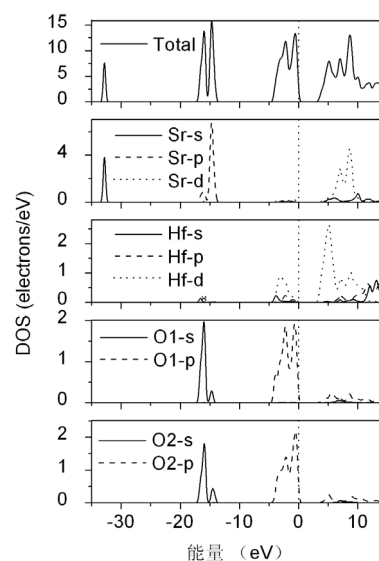


Figure 3. Total and partial DOS of tetragonal SrHfO<sub>3</sub>  
图 3. 四方 SrHfO<sub>3</sub> 的总态密度和分态密度

实部在(100)和(001)方向上分别在 6.88 eV 和 6.77 eV 处达到最大值, 计算得到的静态介电常数  $\epsilon_{1(100)}(0) = 3.69$ ,  $\epsilon_{1(001)}(0) = 3.73$ (只考虑电子对介电常数的贡献); 介电函数虚部在(100)和(001)方向上分别在 8.21 eV, 10.10 eV, 12.13 eV, 25.84 eV 以及 8.18 eV, 10.25 eV, 12.47 eV, 26.07 eV 处出现峰值, 前 3 个峰主要是 O-2p 到导带的跃迁, 后一个峰主要是 Sr-p 及 O-2s 到导带的跃迁。根据分子轨道理论可知, 在 8.21 和 8.18 eV 处的峰主要是由 O-2p $\pi$  向导带的跃迁, 在 10.10 和 10.25 eV 处的峰主要是 Op-Hfd $\pi$  键向导带的跃迁, 而在 12.13 和 12.47 eV 处的峰主要是 Op-Hfd $\sigma$  键向导带的跃迁。根据复介电函数与复折射率之间的关系可以导出折射率  $n$  和消光系数  $k$ , 理论计算结果如图 5 所示。

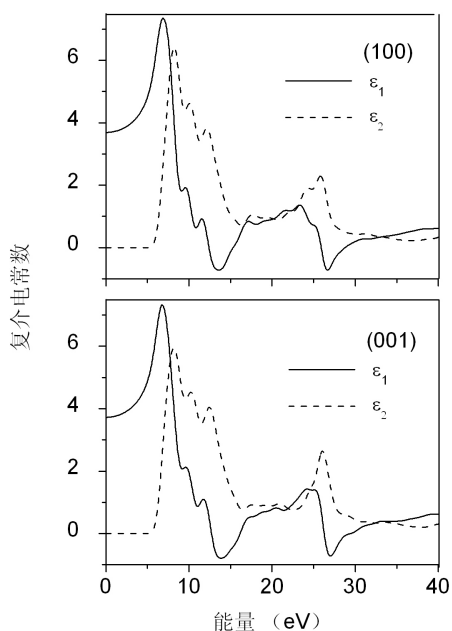


Figure 4. Calculated complex dielectric function of tetragonal SrHfO<sub>3</sub> from (100) and (001) direction

图 4. 四方 SrHfO<sub>3</sub> 在(100)和(001)方向上的复介电函数曲线图

从图 5 中得知, 计算得到的折射率  $n_0$  在(100)和(001)方向分别为 1.92 和 1.93; 在低能阶段, 折射率随着能量的增加而增大, 在(100)和(001)方向上分别在 7.11 eV 和 6.96 eV 处达到最大值。

四方相 SrHfO<sub>3</sub> 的反射率、吸收系数、损失函数和复光电导率如图 6 所示。(100)方向上的四个主要峰值分别在 8.29 eV, 10.43 eV, 13.76 eV 和 27.02 eV 处产生; (001)方向上的四个主要峰值分别在 8.21 eV, 10.58 eV, 13.87 eV, 27.47 eV 处产生, 这些峰值是固体电子在光电磁波场微扰作用下发生带间跃迁的宏观表现。吸收率曲线呈先上升再下降而后再上升的趋势, 且在(100)和(001)方向上分别在 26.36 eV 和 26.62 eV 处达到最大值。损失函数曲线在(100)和(001)方向分别有两个峰值: 在(100)方向, 峰值分别出现在 15.83 eV 和 29.20 eV; 在(001)方向, 峰值分别出现在 16.31 eV 和 30.28 eV。由于到目前为止没有这方面的实验报道, 希望本文对这方面的实验工作和实际应用有所帮助。

#### 4. 结论

本文采用基于密度泛函理论(DFT)框架下广义梯度近似平面波超软赝势法, 对四方晶相 SrHfO<sub>3</sub> 的晶体结构、弹性性质、电子结构和光学性质进行了计算。

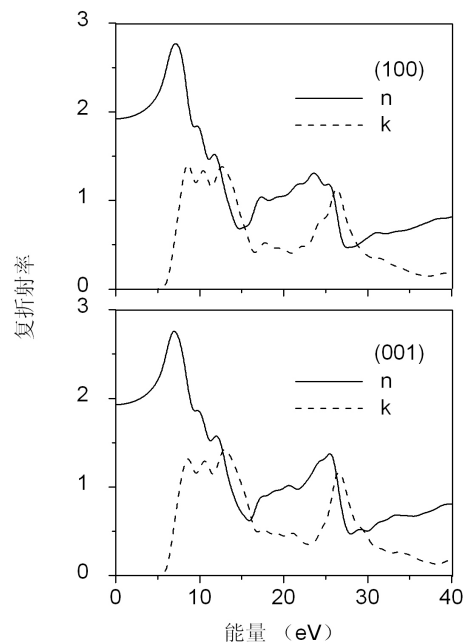


Figure 5. Calculated complex refractive index of tetragonal SrHfO<sub>3</sub> from (100) and (001) direction

图 5. 四方 SrHfO<sub>3</sub> 在(100)和(001)方向上的复折射率

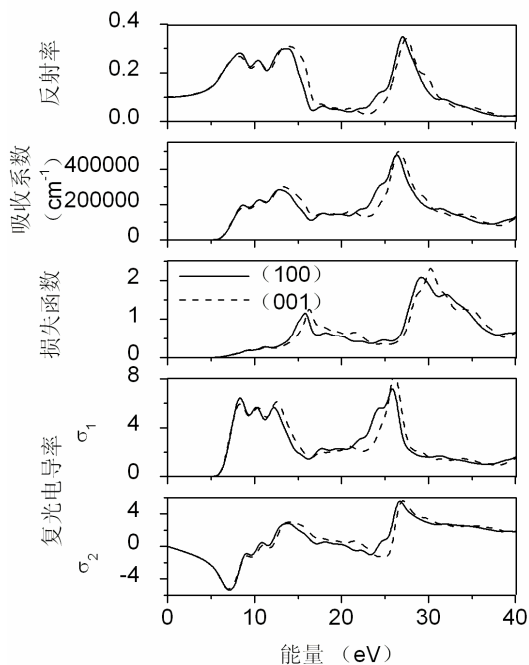


Figure 6. Calculated reflectivity, absorption spectrum, loss function and complex conductivity function of tetragonal SrHfO<sub>3</sub> from (100) and (001) direction

图 6. 四方 SrHfO<sub>3</sub> 在(100)和(001)方向上的反射谱、吸收谱、损失函数和复光电导谱

计算得到的晶格常数为  $a = 0.59060$  nm,  $c = 0.86004$  nm; 计算得到的弹性常数表明四方相 SrHfO<sub>3</sub> 的晶体

结构是稳定的；能带结构计算结果表明四方相 SrHfO<sub>3</sub> 是直接带隙的绝缘体，其最小带隙为 3.39 eV；计算并分析了四方晶相 SrHfO<sub>3</sub> 的光学线性响应函数随光子能量的变化关系，包括复介电函数、复折射率、反射光谱、吸收光谱、损失函数及复光电导谱，计算得到其静态介电常数在(100)和(001)方向上分别为 3.69 和 3.72，折射率分别为 1.92 和 1.93；通过对比发现，由于四方相 SrHfO<sub>3</sub> 晶体结构的对称性，在(100)和(001)方向上具有光学各向异性，这为四方相 SrHfO<sub>3</sub> 的实际应用提供了理论支持。

## 5. 致谢

感谢国家自然科学基金资助项目(项目编号：50902110)。

## 参考文献 (References)

- [1] 宇霄, 罗晓光, 陈贵锋等. 第一性原理计算 XHfO<sub>3</sub>(X = Ba, Sr) 的结构、弹性和电子特性[J]. 物理学报, 2007, 56(9): 5366-5370.
- [2] I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, and A. L. Ivanovskii. First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites SrMO<sub>3</sub> (M = Ti, V, Zr and Nb) in comparison with SrSnO<sub>3</sub>. Solid State Sciences, 2008, 10(2): 217-225.
- [3] K. Y. Hong, S. H. Kim, Y. J. Heo, et al. Metal-insulator transitions of SrTi<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solution system. Solid State Communications, 2002, 123(6-7): 305-310.
- [4] C. M. I. Okoye. Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO<sub>3</sub> in the paraelectric cubic phase. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, 15(35): 5945-5958.
- [5] Y. S. Lee, J. S. Lee, T. W. Noh, et al. Systematic trends in the electronic structure parameters of the 4d transition-metal oxides SrMO<sub>3</sub> (M = Zr, Mo, Ru, and Rh). Physical Review B, 2003, 67(11): 113101.
- [6] S. W. Lin, Z. L. Xiu, J. A. Liu, et al. Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO<sub>3</sub> nanopowders. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 457(1-2): L12-L14.
- [7] E. Mete, R. Shaltaf, and Ş. Ellialtıođlu. Electronic and structural properties of a 4d perovskite: Cubic phase of SrZrO<sub>3</sub>. Physical Review B, 2003, 68(3): Article ID 035119.
- [8] V. M. Longo, L. S. Cavalcante, A. T. De Figueiredo, et al. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO<sub>3</sub> powders. Applied Physics Letters, 2007, 90(9): 091906.
- [9] S. Yamanaka, T. Maekawa, H. Muta, et al. Thermophysical properties of SrHfO<sub>3</sub> and SrRuO<sub>3</sub>. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10): 3484-3489.
- [10] S. Yamanaka, T. Maekawa, H. Muta, et al. Thermal and mechanical properties of SrHfO<sub>3</sub>. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 381(1-2): 295-300.
- [11] H. Murata, T. Yamamoto, H. Moriwake, et al. Lattice dynamics and thermal properties of SrHfO<sub>3</sub> by first-principles calculations. Physica Status Solidi (B), 2009, 246(7): 1628-1633.
- [12] C. Rossel, M. Sousa, C. Marchiori, et al. SrHfO<sub>3</sub> as gate dielectric for future CMOS technology. Microelectronic Engineering, 2007, 84(9-10): 1869-1873.
- [13] A. Hoffman. Untersuchungen über Verbindungen mit Perowskitstruktur. Z. Journal of Physical Chemistry B, 1935, 28(1): 65-77.
- [14] B. J. Kennedy, C. J. Howard, and B. C. Chakoumakos. High-temperature phase transitions in SrHfO<sub>3</sub>. Physical Review B, 1999, 60(5): 2972-2975.
- [15] M. Kitamura and H. Chen. Electronic structure calculations of perovskite-type oxides using the self-consistent-charge extended Hückel tight-binding method. Ferroelectrics, 1998, 210(1): 13-29.
- [16] R. Vali. Structural phases of SrHfO<sub>3</sub>. Solid State Communications, 2008, 148(1-2): 29-31.
- [17] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2743.
- [18] Q. J. Liu, Z. T. Liu, L. P. Feng, et al. Mechanical and thermodynamic properties of seven phases of SrHfO<sub>3</sub>: First-principles calculations. Computational Materials Sciences, 2010, 48(3): 677-679.
- [19] A. Reuss, Z. Angew. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. Math Mech, 1929, 9(1): 49-58.
- [20] W. Voigt. Lehrbuch der kristallphysik: Teubner-Leipzig. New York: Macmillan, 1928.
- [21] R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952, 65(5): 349-354.
- [22] O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, et al. First-principles elastic constants and electronic structure of  $\alpha$ -Pt<sub>2</sub>Si and PtSi. Physical Review B, 2001, 63(13): Article ID 134112.
- [23] M. Sousa, C. Rossel, C. Marchiori, et al. Optical properties of epitaxial SrHfO<sub>3</sub> thin films grown on Si. Journal of Applied Physics, 2007, 102(10): Article ID 104103.