菱方晶体的有序结构

宋庆功[①②] 姜恩永[①]

(① 天津市低维材料物理与制备技术重点实验室, 天津大学理学院现代材料物理研究所, 天津 300072; ② 中国民航大学理学院材料物理系, 天津 300300. E-mail: qgsong@cauc.edu.cn)

摘要 就菱方晶体建立了简单菱方晶格气体模型, 用密度波理论研究了菱方固溶体的有序结构. 根据无序态固溶体系统的能量在Brillouin区高对称点取极值的特点, 确定驱动有序结构的波矢量. 由此推导出 7 种有序结构类型, 包括 4 种完全有序结构和相应的A基元浓度. 根据这些理论结果预报了$A_{1/4}B_{3/4}$, $A_{1/2}B_{1/2}$, $A_{3/4}B_{1/4}$型有序固溶体的存在. 根据刚玉型二元金属氧化物的特点, 用二次有序化理论对其中阳离子的有序结构进行研究, 预报了$(A_{1/4}B_{3/4})_2O_3$, $(A_{1/2}B_{1/2})_2O_3$ 和 $(A_{3/4}B_{1/4})_2O_3$型有序固溶体的存在. 根据理论结果对文献报道的典型实验结果进行了解释, 包括刚玉结构的过渡金属掺杂α-$Al_{2-x}T_xO_3$ (T = Sc, Y, La, Ac, x = 0.5)晶体, 刚玉型α-$FeAlO_3$晶体, α-$Fe_{2-x}Cr_xO_3$固溶体, 以α-Al_2O_3, α-Cr_2O_3和α-Y_2O_3 为主要成分的抗高温氧化的多元膜和复合膜等. 这些有序结构的确定为材料结构和性能的第一性原理研究等奠定了基础.

关键词 菱方晶体 密度波 有序结构 刚玉

菱方晶系是 7 个晶系之一. 近年来许多菱方晶体材料受到重视, 如蓝宝石晶体(α-Al_2O_3)既是综合性能优良的红外窗口材料[1], 也是铁电体材料及多种外延薄膜的衬底材料[2,3], α-Al_2O_3是TiAl基合金高温抗氧化膜的主要成分[4,5]; 以α-Al_2O_3为基础的红宝石是重要的激光材料; 掺钛蓝宝石晶体是应用最为广泛的可调谐激光晶体和产生超快高功率激光抽运的重要工作介质. Zr, Hf等掺杂的$BaTiO_3$属菱方晶系, 在室温以上稳定, 是新型压电陶瓷材料[6]; r-BN是新型超硬材料c-BN的前驱体[7]; 亚稳的菱方α-Ga_2O_3的带隙很窄, 显示与β-Ga_2O_3极为不同的光电特性[8]. 由于晶体结构对性能有决定作用, 多组元有序固溶体成为这类材料研究的重要内容. 如刚玉结构的过渡金属掺杂α-$Al_{2-x}T_xO_3$(T = Sc, Y, La, Ac, x = 0.5)晶体, 是高k栅介电材料[9,10], 已有报道刚玉型α-$FeAlO_3$的存在[11]. 抗高温氧化的多元膜和复合膜的研究[12~14], 其他刚玉型固溶体性能的研究[15,16]等都是当前研究的热点.

理论上, 虽然立方晶系[17~19]和六方晶系[20,21]的有序结构类型已有了主要结果, 但菱方晶系的有序结构理论研究尚未见报道. 因此, 对菱方晶系的有序结构的理论研究是非常必要的, 这对于相关材料的研究具有重要的指导作用.

1 模型与理论方法概述

菱方结构与六方结构有一定的相关性, 因而常将菱方结构转换为六方结构进行表示. 该结构的原胞以及它的六方对称单胞如图 1. 我们以$\alpha < 90°$的简单菱方晶格为基础, 画出其第一Brillouin区和高对称点Γ, X, M, L, K, 如图 2. 对比可知, 菱方晶格的Brillouin区与六方晶格的Brillouin区[20]极为不同, 特别是对称性以及相关的对称元素明显不同. 这样, 由高对称点有序波矢驱动的菱方晶体的有序结构类型将不同于六方晶体, 因此需要进行系统的理论研究.

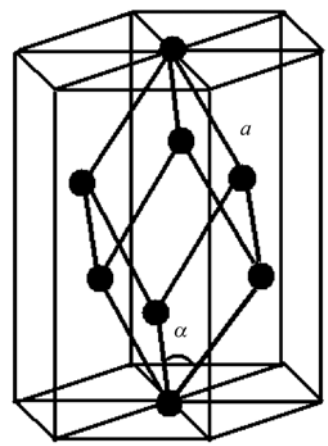

图 1 菱方结构的原胞和六方对称单胞

2007-11-05 收稿, 2007-11-22 接受
高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20020056018)和中国民航总局教育研究基金(编号: 03-3-07)资助项目

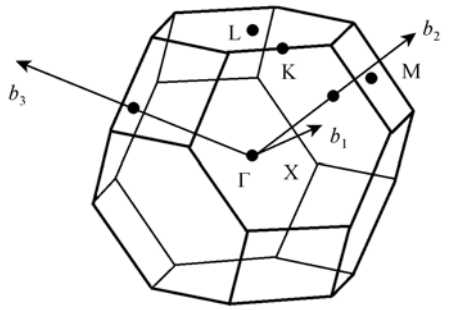

图 2 菱方格子的第一 Brillouin 区以及高对称点

为此，建立二元菱方格气模型. 在无序态，基元A和B随机地占据菱方晶格的格点；在有序态，基元A和B则在菱方晶格上有序分布. 设系统的格点数为N，基元A和B的数目分别为N_A和N_B，$N_A + N_B = N$. 基元A的浓度$x = N_A/N$. 密度波理论是从基元间相互作用Hamilton量的本征方程出发，研究确定$\boldsymbol{k}$空间的能量基态及其波函数的理论方法，它能给出完全有序条件下的超结构类型和基元浓度. 原则上，Hamilton量可以包括任意长程的基元间相互作用. 根据密度波理论[19~21]，基元A在任意复式格子的格点$(\boldsymbol{R}, \alpha)$的占据概率为

$$P(\boldsymbol{R},\alpha) = x + \frac{1}{2}\sum_{\sigma} U_\sigma(\alpha,\boldsymbol{k}) Q_\sigma(\boldsymbol{k}) \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}), \quad (1)$$

式中$U_\sigma(\alpha,\boldsymbol{k})$为极化矢量，$Q_\sigma(\boldsymbol{k})$为波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的密度波振幅. 系统 Hamilton 量的本征值可以表示为

$$E = U_0 - \frac{N_A}{2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\vec{R}} W_{\alpha\beta}(\boldsymbol{R}) + \frac{N}{2}\sum_{\sigma}\sum_{\vec{k}} \lambda_\sigma(\boldsymbol{k})\left|Q_\sigma(\boldsymbol{k})\right|^2, \quad (2)$$

式中U_0为纯A种基元和纯B种基元占据时系统的相互作用能之和，$W_{\alpha\beta}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')$为实空间相互作用能参量，其Fourier变换为 $\vec{k}$ 空间相互作用能参量$V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$，即

$$V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{R}} W_{\alpha\beta}(\boldsymbol{R}) \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}). \quad (3)$$

$\lambda_\sigma(\boldsymbol{k})$, $V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$和$U_\sigma(\alpha,\boldsymbol{k})$满足

$$\sum_{\beta} V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) U\sigma(\beta,\boldsymbol{k}) = \lambda_\sigma(\boldsymbol{k}) U_\sigma(\alpha,\boldsymbol{k}). \quad (4)$$

最稳定的结构对应 E 的极小值，也就是对应 $\lambda_\sigma(\boldsymbol{k})$ 的极小值. (3)式表明，$V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$可以包括任意长程的，而不仅仅是最近邻的相互作用能参量. 这使E的极值性的判定依据更充分. 研究表明，在 Brillouin 区，$\lambda_\sigma(\boldsymbol{k})$有两类极值点，一类是 $\boldsymbol{k}$ 空间的任意点，其极值特性由基元间相互作用参量决定，并且随之变化；另一类是高对称点(特殊点)，其极值特性只取决于系统在无序态的对称性. 在高对称点($\boldsymbol{k}$星)，$\lambda_\sigma(\boldsymbol{k})$必有极值存在，与相互作用能参量$W_{\alpha\beta}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')$无关[19]. 正是$\lambda_\sigma(\boldsymbol{k})$取极小值的高对称点和极化矢量$U_\sigma(\alpha,\boldsymbol{k})$决定了最稳定的有序结构. 考虑到能量的简并和系统在$\boldsymbol{k}$空间的点群对称性，相互等效的波矢归属于同一个$\boldsymbol{k}$星，即$\{\boldsymbol{K}_{js}\}$. 根据Landau 理论[22]，可得

$$Q_\sigma(\boldsymbol{K}_{js}) = \eta_{s\sigma}\gamma_{s\sigma}(js), \quad (5)$$

式中$\boldsymbol{K}_{js}$为$\boldsymbol{k}$星$\{\boldsymbol{K}_{js}\}$的第js个波矢，η_s和$\gamma_{s\sigma}(js)$分别是与$\{\boldsymbol{K}_{js}\}$相应的长程序参量和对称性参量. 由此，密度波函数可以表示为

$$P(\boldsymbol{R},\alpha) = x + \frac{1}{2}\sum_{s}\sum_{\sigma}\eta_{s\sigma}\sum_{js}[\gamma_{s\sigma}(js)U_\sigma(\alpha,\boldsymbol{K}_{js}) \times \exp(i\boldsymbol{K}_{js}\cdot\boldsymbol{R}) + \text{c.c.}]. \quad (6)$$

据此，可以确定最稳定的有序结构类型.

2 有序结构类型的确定

对于简单菱方晶格，$\sigma = 1$. 令 $u = 1/2$, $s = 1/3$. 根据 $\boldsymbol{k}$ 星的定义，确定其不等效高对称点及其坐标如下:

{Γ}星: (0, 0, 0), {X}星: (u, 0, 0), (0, u, 0), (0, 0, u), {M}星: (u, u, 0), (0, u, u), (u, 0, u), {L}星: (u, u, u), {K}星: (s, s, 0), (s, $-s$, 0), (s, 0, s), ($-s$, 0, s), (0, s, s), (0, $-s$, s).

2.1 V(L)为极小值且为非正数

根据(6)式，基元的密度波为

$$P(\boldsymbol{R}) = x + \eta_{\text{L}}\lambda_{\text{L}}\cos\pi(n_1+n_2+n_3) = \begin{cases} x+\eta_{\text{L}}\lambda_{\text{L}} & (n_1+n_2+n_3 = 2m), \\ x-\eta_{\text{L}}\lambda_{\text{L}} & (n_1+n_2+n_3 = 2m+1), \end{cases} \quad (7)$$

式中m为整数. 这确定了如图 3(a)的超结构. 在完全有序的条件下，$\eta_{\text{L}} = 1$, $P(\boldsymbol{R}) = 1$ 或 0，可以求出对称性参数γ_{L}和A基元浓度x，分别为$\gamma_{\text{L}} = 1/2$, $x = 1/2$. 两种基元比例 $N_A : N_B = 1:1$. 基元沿{111}方向有序排列.

2.2 V(M)为极小值且为非正数

这种情况下，密度波为

$$P(\boldsymbol{R}) = x + \eta_{\text{M}}[\gamma_{\text{M}}(1)\cos\pi(n_1+n_2), + \gamma_{\text{M}}(2)\cos\pi(n_2+n_3) + \gamma_{\text{M}}(3)\cos\pi(n_1+n_3)]. \quad (8)$$

按照对称性参量的不同选取，可分为两种.

(ⅰ) 当 $\gamma_{\text{M}}(1) = \gamma_{\text{M}} \neq 0$，$\gamma_{\text{M}}(2) = \gamma_{\text{M}}(3) = 0$ 时，密度波为

$$P(\boldsymbol{R}) = x + \eta_{\text{M}}\gamma_{\text{M}}\cos\pi(n_1+n_2)$$

$$=\begin{cases} x+\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}} & (n_1+n_2=2m), \\ x-\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}} & (n_1+n_2=2m+1), \end{cases} \tag{9}$$

式中m为整数. 由此确定的有序结构如图 3(b). 在完全有序条件下, 对称性参量 $\gamma_{\mathrm{M}}=1/2$; A基元浓度 $x=1/2$. 基元比例$N_A:N_B=1:1$. 因 3 个基矢等价, 所以基元沿{110}方向有序排列.

(ⅱ) 当 $\gamma_{\mathrm{M}}(1)=\gamma_{\mathrm{M}}(2)=\gamma_{\mathrm{M}}(3)=\gamma_{\mathrm{M}}\neq 0$ 时, 密度波为

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{R}) &= x+\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}[\cos\pi(n_1+n_2) \\ &\quad +\cos\pi(n_2+n_3)+\cos\pi(n_1+n_3)] \\ &= \begin{cases} x+3\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}} & (n_1, n_2 \text{ 和 } n_3\text{均为偶数或奇数}), \\ x-\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}} & (\text{其他}). \end{cases} \end{aligned} \tag{10}$$

由此可得出第三种超结构, 如图 3(c). 在完全有序条件下, 对称性参量 $\gamma_{\mathrm{M}}=1/4$, A基元浓度 $x=1/4$. 基元比例$N_A:N_B=1:3$. 基元沿{111}方向有序排列.

2.3 *V*(X)为极小值且为非正数

当 $\gamma_{\mathrm{X}}(1)=\gamma_{\mathrm{X}}\neq 0$, $\gamma_{\mathrm{X}}(2)=\gamma_{\mathrm{X}}(3)=0$ 时, 密度波为

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{R}) &= x+\eta_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}}\cos\pi n_1 \\ &= \begin{cases} x+\eta_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}} & (n_1=2m), \\ x-\eta_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}} & (n_1=2m+1), \end{cases} \end{aligned} \tag{11}$$

式中m为整数. 由此式确定的超结构如图 3(d). 完全有序时, 对称性参量 $\gamma_{\mathrm{X}}=1/2$, A基元浓度 $x=1/2$. 基元比例$N_A:N_B=1:1$. 同理, 基元沿{100}方向有序排列.

2.4 *V*(Γ)为极小值且为非正数

基元密度波为

$$P(\boldsymbol{R})=\begin{cases} 1 & (A\text{相区}), \\ 0 & (B\text{相区}). \end{cases} \tag{12}$$

此时, 系统处于相分离状态.

2.5 *V*(M)和 *V*(X)简并, 同时为极小值且为非正数

对称性参量的选取为 $\gamma_{\mathrm{M}}(1)=\gamma_{\mathrm{M}}\neq 0$, $\gamma_{\mathrm{M}}(2)=\gamma_{\mathrm{M}}(3)=0$, 和 $\gamma_{\mathrm{X}}(3)=0$, $\gamma_{\mathrm{X}}(1)=\gamma_{\mathrm{X}}(2)=\gamma_{\mathrm{X}}\neq 0$. 此时, 密度波为

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{R}) &= x+\eta_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}}[\cos\pi n_1+\cos\pi n_2]+\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}\cos\pi(n_1+n_2) \\ &= \begin{cases} x+\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}+2\eta_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}} & (n_1, n_2\text{均为偶数}), \\ x+\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}-2\eta_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}} & (n_1, n_2\text{均为奇数}), \\ x-\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}} & (\text{其他}). \end{cases} \end{aligned} \tag{13}$$

由此确定的超结构类型如图 3(e). 他由 3 套子晶格相互套构形成, 基元沿{110}方向有序排列, 其中基元的不同形状分别表示不同的占据概率.

2.6 *V*(L), *V*(M)和 *V*(X)简并, 均为极小值且为非正数

根据对称性参量的选取, 分为以下两种情况.

(ⅰ) $\gamma_{\mathrm{L}}\neq 0$, $\gamma_{\mathrm{M}}(1)=\gamma_{\mathrm{M}}(2)=\gamma_{\mathrm{M}}(3)=\gamma_{\mathrm{M}}\neq 0$, 且 $\gamma_{\mathrm{X}}(1)=\gamma_{\mathrm{X}}(2)=\gamma_{\mathrm{X}}(3)=\gamma_{\mathrm{X}}\neq 0$. 此时, 密度波函数为

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{R}) &= x+\eta_{\mathrm{L}}\gamma_{\mathrm{L}}\cos\pi(n_1+n_2+n_3) \\ &\quad +\eta_{\mathrm{X}}\gamma_{\mathrm{X}}[\cos\pi n_1+\cos\pi n_2+\cos\pi n_3] \\ &\quad +\eta_{\mathrm{M}}\gamma_{\mathrm{M}}[\cos\pi(n_1+n_2) \\ &\quad +\cos\pi(n_2+n_3)+\cos\pi(n_1+n_3)] \end{aligned}$$

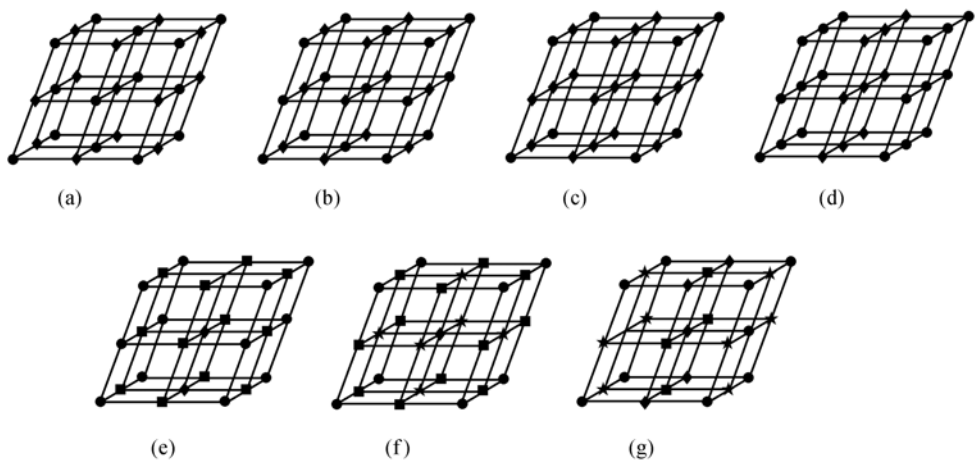

图 3　7 种有序结构类型

基元的不同形状代表不同的占据概率

$$=\begin{cases} x+\eta_L\gamma_L+3\eta_M\gamma_M+3\eta_X\gamma_X\ (n_1,n_2,n_3\text{均为偶数}),\\ x-\eta_L\gamma_L-\eta_M\gamma_M+\eta_X\gamma_X\ (n_1,n_2,n_3\text{中两个为偶数}),\\ x+\eta_L\gamma_L-\eta_M\gamma_M-\eta_X\gamma_X\ (n_1,n_2,n_3\text{中两个为奇数}),\\ x-\eta_L\gamma_L+3\eta_M\gamma_M-3\eta_X\gamma_X(n_1,n_2,n_3\text{均为奇数}). \end{cases} \tag{14}$$

这确定了由 4 套子晶格套构形成的超结构, 如图 3(f).

(ⅱ) $\gamma_L\neq 0$, $\gamma_M(2)=\gamma_M\neq 0$, $\gamma_M(1)=\gamma_M(3)=0$, 且 $\gamma_X(1)=\gamma_X\neq 0$, $\gamma_X(2)=\gamma_X(3)=0$. 此时, 密度波函数为

$$\begin{aligned} P(\boldsymbol{R}) &= x+\eta_L\gamma_L\cos\pi(n_1+n_2+n_3)+\eta_X\gamma_X\cos\pi n_1\\ &\quad+\eta_M\gamma_M\cos\pi(n_2+n_3)\\ &=\begin{cases} x+\eta_L\gamma_L+\eta_M\gamma_M+\eta_X\gamma_X\ (n_1\text{和}n_2+n_3\text{均为偶数}),\\ x-\eta_L\gamma_L-\eta_M\gamma_M+\eta_X\gamma_X\ (n_1\text{为偶数}, n_2+n_3\text{为奇数}),\\ x-\eta_L\gamma_L+\eta_M\gamma_M-\eta_X\gamma_X\ (n_1\text{为奇数}, n_2+n_3\text{为偶数}),\\ x+\eta_L\gamma_L-\eta_M\gamma_M-\eta_X\gamma_X\ (n_1\text{和}n_2+n_3\text{均为奇数}). \end{cases} \end{aligned} \tag{15}$$

这确定了图 3(g)给出的由 4 套子晶格套构形成的超结构.

3 结果与讨论

我们用密度波理论确定了菱方晶体的 7 种有序结构类型, 并给出了 4 种完全有序结构和相应的A基元浓度, 以及相分离结构. 考虑到格气模型和密度波理论关于基元的对称性, 根据上述预测结果可知, 化学式可以表示为$A_{1/4}B_{3/4}$, $A_{1/2}B_{1/2}$, $A_{3/4}B_{1/4}$的菱方晶体均可能存在于如图 3 的有序结构, 并且是可能的基态. 据此, 可以预设某种菱方晶系固溶体或有序合金的结构, 再进行结构和性能的第一性原理研究.

在刚玉(α-Al_2O_3)结构中, O^{2-}离子按六方最紧密排列, 堆积层垂直于 3 次对称轴; 阳离子填充O^{2-}离子之间的八面体间隙, 配位数为 6. 但只有 2/3 的八面体间隙被阳离子充填, 其余 1/3 为空位, 并且空位的分布是均匀有序的. 对阳离子有序固溶体而言, O^{2-}离子位置固定, 金属离子Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}等占据间隙位. 此类二元氧化物固溶体的分子式可表示为$(A_xB_{1-x})_2O_3$, 其中A (或B)代表一种阳离子, $0<x<1$. 这也可以视为两种氧化物组元A_2O_3与B_2O_3在菱方晶格上的分布问题. 由于刚玉结构元胞中有 4 个阳离子, 必须用 4 套简单菱方子晶格相互套构形成的复式格子描述. 如果无序系统的能量在Γ点取极小值, 将出现相分离状态. 此时, 4 套子晶格不等价, 也就是阳离子A(或B)在 4 套子晶格上有不同的占据概率. 例如, (ⅰ) A基元占据$\sigma=1$ 的子晶格, B基元占据$\sigma=2,3,4$ 的子晶格, 则有$(A_{1/4}B_{3/4})_2O_3$或$(A_{3/4}B_{1/4})_2O_3$型有序固溶体; (ⅱ) A基元占据$\sigma=1,3$ 的子晶格, B基元占据$\sigma=2,4$ 的子晶格, 则有$(A_{1/2}B_{1/2})_2O_3$型有序固溶体; (ⅲ) A基元占据$\sigma=1,2$ 的子晶格, B基元占据$\sigma=3,4$ 的子晶格, 也有$(A_{1/2}B_{1/2})_2O_3$型有序固溶体. 这些有序结构的形成对于此类材料的结构和性能, 如晶格参量、致密度、能隙、介电性质等会产生重要影响.

Hosseini等[9]对α-$Al_{1.5}La_{0.5}O_3$的电子结构进行了第一性原理研究. 计算表明, La替代Al, 使带隙由α-Al_2O_3的 6.4 eV减小到约 3.6 eV. 对态密度的计算结果与实验结果很好地一致. Benam等[10]对α-$Al_{2-x}T_xO_3$ (T = Sc, Y, La , Ac; x = 0.5)的电子结构进行了第一性原理研究. 结果表明, 这些合金的带隙宽度显著降低, 且这种降低与替位离子的半径有关. 他们预设的结构即为$(A_{3/4}B_{1/4})_2O_3$结构.

最近, Nagai 等[11]报道了刚玉型α-$FeAlO_3$的存在, 这与本文的预测一致.

刚玉结构α-Al_2O_3, α-Cr_2O_3和α-Y_2O_3均具有高温抗氧化性能. 由于其结构相同, 且互溶, 形成二元甚至多元金属氧化物是完全可能的. 这对于调控氧化膜与基体的晶格匹配度, 提高结合力是值得探讨的方向之一. 为了降低氧化铝Al_2O_3由γ相向α相转变的温度, 通常加入α-Fe_2O_3, 他有助于生成小尺度的α-Al_2O_3晶粒. 研究已证实α-$Al_{2-x}Fe_xO_3$固溶体的存在[12]. Suzuki等[13]发现, 经喷吹臭氧等技术制备的Cr_2O_3涂层与Fe基体之间有一层薄而致密、空隙极少的刚玉型$(Cr, Fe)_2O_3$. 这有助于提高基体在 1050 K以下的抗氧化性能.

文献[15]报道了固溶体α-$Fe_{2-x}Cr_xO_3$的存在, 并且证实Sn掺杂的α-Cr_2O_3和α-$Fe_{1.1}Cr_{0.9}O_3$仍具有刚玉相关结构. Ishida等[16]报道了刚玉型Fe_2O_3-Al_2O_3(富)固溶体的存在, 认为这种复合颗粒是较好的化学循环燃烧室材料. 他们认为刚玉型固溶体增强Fe_2O_3和Al_2O_3颗粒的结合力, 固溶体含量的增加使材料的机械强度增强.

实际上, 如果考虑$\alpha\leq 90°$, 即简单立方晶格是简单菱方晶格的特例, 则本文的结果也可以用于有序钙钛矿铁电材料的有序结构设计和预测. 这与文献[18]的结果一致.

应当指出的是, 本文只考虑了基元的"对"相互作用. 实际上晶体材料中往往存在多体作用, 此时系

统的Hamilton量更为复杂；再者，相互作用能参量$V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})$不仅与基元的种类有关，也与基元的浓度有关. 因而，仅靠理论推导难以确定系统能量的极值性. 因此，要最终确定某种有序结构的基态性质，必须进行第一性原理计算. 事实上，基元可以是原子，也可以是原子团. 原子团的情况下，如果各个原子团中原子结合紧密，形成较稳定的团结构，则原子团之间的相互作用用对近似描述是足够精确的. 密度波理论可以给出合理的结果. 如果原子团结合不紧密、结构不稳定，则原子团之间的相互作用具有较大的多体成分. 此时上述理论结果仍可在研究中参考，但直接使用需要慎重.

总之，本文的结果可以用来预测和研究菱方晶系固溶体的有序结构. 基于这些确定的结构类型，可以进行第一性原理计算，研究系统的结构和其他物理性质.

参 考 文 献

1 Perevalov T V, Shaposhnikov A V, Gritsenko V A, et al. Electronic structure of α-Al_2O_3: Ab initio simulations and comparison with experiment. J Exp Theor Phys Lett, 2007, 85(3): 165—168[DOI]

2 Sidorkin A, Nesterenko L, Smirnov G, et al. Dielectric properties of lead titanate thin films on corundum substrates. Phys Solid State, 2006, 48(6): 1189—1191[DOI]

3 Guo Q L, Wang E G. Geometric and electronic structure of Cu on corundum (0001) surfaces. Sci Technol Adv Mater, 2005, 6(7): 795—798[DOI]

4 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 2003. 213—219

5 Kaczmarek L, Wendler B G, Siniarski D, et al. Oxidation resistance of refractory gamma-TiAlW coatings. Surf Coat Tech, 2007, 201(13): 6167—6170[DOI]

6 Avrahami Y, Tuller H. Improved electromechanical response in rhombohedral $BaTiO_3$. J Elect, 2004, 13(1-3): 463—469[DOI]

7 Oku T, Hiraga K, Matsuda T, et al. Twin structures of rhombohedral and cubic boron nitride prepared by chemical vapor deposition method. Diam Relat Mater, 2003, 12(3-7): 1138—1145[DOI]

8 Machon D, McMillan P F, Xu B, et al. High-pressure study of the β-to-α transition in Ga_2O_3. Phys Rev B, 2006, 73(9): 094125[DOI]

9 Hosseini S M, Rahnamaye A H A, Kompany A. Influence of La on electronic structure of α-Al_2O_3 high k-gate from first principles. Ceram Int, 2005, 31(5): 671—675[DOI]

10 Benam M R, Aliabad H A R, Hosseini S M. Effect of substituted IIIB transition metals on the energy gap of alpha-Al_2O_3 by first-principle calculations. Phys Status Sol A, 2006, 203(9): 2223—2228[DOI]

11 Nagai T, Hamane D, Devi P S, et al. A new polymorph of $FeAlO_3$ at high pressure. J Phys Chem B, 2005, 109(39): 18226—18229[DOI]

12 Cordier A, Peigney A, De Grave E, et al. Synthesis of the metastable α-$Al_{1.8}Fe_{0.2}O_3$ solid solution from precursors prepared by combustion. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(15): 3099—3111[DOI]

13 Suzuki R O, Ohta K. Chromia coating on iron formed from CrO_3 in ozone. Oxid Met, 2006, 65(1-2): 39—52[DOI]

14 Besmann T M, Kulkarni N S, Spear K E. Thermochemical analysis and modeling of the Al_2O_3-Cr_2O_3, Cr_2O_3-SiO_2, and Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2 systems relevant to refractories. J Am Ceram Soc, 2006, 89(2): 638—644[DOI]

15 Berry F J, Helgason O, Moyo T, et al. Tin doping of α-Cr_2O_3 and α-$(FeCr)_2O_3$. Mater Lett, 2005, 59(26): 3241—3245[DOI]

16 Ishida M, Takeshita K, Suzuki K, et al. Application of Fe_2O_3-Al_2O_3 composite particles as solid looping material of the chemical-loop combustor. Energ Fuel, 2005, 19(6): 2514—2518[DOI]

17 Khachatuyan A G. Ordering in substitutional and interstitial solid solutions. Prog Mater Sci, 1978, 22: 1—150[DOI]

18 Gu B L, Zhang X W, Ni J, et al. Probability wave theory of the atomic configuration for muticomponet crystal structures and its application to the ordered structure of compound perovskite materials. J Appl Phys, 1991, 70(8): 4224—4232[DOI]

19 Gu B L, Huang Z F, Ni J, et al. Dynamic model of epitaxial growth in ternary Ⅲ-Ⅴ semiconductor alloys. Phys Rev B, 1995, 51(11): 7104—7109[DOI]

20 Gu B L, Song Q G, Ni J. Unified model for ordering and staging of intercalated M ions in M_xTiS_2. J Appl Phys, 1999, 85(2): 819—824[DOI]

21 宋庆功, 丛选忠, 张庆军, 等. 六方密堆二元合金的有序结构. 物理学报, 2000, 49(11): 2201—2209

22 Landau L D, Lifshitz E M. Statistical Phisics. Part Ⅰ, 3rd ed, Oxford: Pergamon Press, 1980. 419—422