

钙钛矿结构 ZrBeO_3 稳定性的第一性原理研究

温新竹, 彭玉颜, 刘明真

(仰恩大学工程技术学院, 福建 泉州 362014)

摘要: 基于密度泛函理论构建了钙钛矿结构 ZrBeO_3 晶体模型, 计算了该晶体模型结合能, 表明了该构型热力学稳定性; 计算出该结构在不同压力下的弹性常数, 并据此计算了 ZrBeO_3 的体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比、 B_H/G_H (体模量/剪切模量) 等参数, 结果表明该材料具有机械稳定性, 随着等静压力增加, 材料由脆性向韧性转变; 计算了零压下 ZrBeO_3 的硬度, 为 34.5 GPa, 表明该结构晶体应为超硬材料; 计算了 ZrBeO_3 的声子能谱, 结果表明 ZrBeO_3 在低温零压下热力学不稳定, 为此分析比较了不同压力下的声子能谱、不同原子轨道及化学键布居值, 研究表明随着压力增加, Be 原子 sp 杂化后形成的 Be-O 共价键成分增强、Zr-O 键离子键成分增强, 晶格动力学趋于稳定。

关键词: ZrBeO_3 ; 稳定性; 第一性原理; 晶体结构

中图分类号: O521.2; TM911.4

文献标识码: A

钙钛矿氧化物 (ABO_3) 由于具有铁电、铁磁、超导、压电等特性, 在光波导、激光倍频、压电传感器、可调谐电容器、大容量存储单元等方面具有广泛的应用^[1-4]。Park 等^[5] 发现在电荷有序的短周期 $\text{LaVO}_3/\text{SrVO}_3$ 钙钛矿超晶格中, 通过调控钒离子价态可以形成拥有很大极化强度的亚稳态。Fennie^[6] 在寻求强磁电耦合材料的过程中发现 $\text{PbTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ 电磁耦合机制不同。Sonali 等^[3] 计算了顺电 BaTiO_3 的电子结构、化学键、光学性质, 揭示出其应用的巨大潜力。常见铅酸盐类物质 (AZrO_3 , $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 等) 一般具有高熔点、高热膨胀系数、低热导率、高化学稳定性、高辐射稳定性, 以及优良的离子导电性能, 在热障涂层材料^[7]、核材料^[8]、耐火材料^[9]、发光材料^[10-12]、高温离子传感器件^[13-14] 等诸多领域得到广泛应用。目前关于 ABO_3 结构与性能方面的计算预测研究众多, 相对于铅基功能材料的广泛应用, ABO_3 型结构的铅酸盐晶体材料的理论研究较少^[15-16], 而对于 Zr 元素与 B、O 可能构成的两种 ZrBeO_3 、 BeZrO_3 结构几乎没有任何相关报道。本研究基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 的第一性原理, 采用模守恒赝势平面波方法, 通过对 ZrBeO_3 的化学键 Mulliken 布居值以及声子谱、声子态密度的计算分析, 从电子结构角度出发探讨 ZrBeO_3 稳定性差的本质原因, 研究结果对于进一步优化 ZrBeO_3 的稳定性, 缩短其实验研究及应用进程, 以及开发 Zr 基多功能材料提供一定的理论参考。

1 理论模型与计算方法

1.1 理论模型建立

ABO_3 型钙钛矿的结构为简立方晶格, 空间群 $Pm\bar{3}m(221)$, 晶胞中有 5 个原子, B 占据立方晶格体心位置, A 占据 8 个顶点位置, 晶胞 6 个面心位置由 O 离子占据, O 离子与中心 B 位离子形成 BO_6 八面

* 收稿日期: 2019-07-02; 修回日期: 2019-07-25

基金项目: 国家自然科学基金(11675001); 福建省科技厅引导性项目(2018H0040); 江门市基础与理论科学研究类科技计划项目(2019030101590008821)

作者简介: 温新竹(1982—), 男, 副教授, 主要从事材料学研究. E-mail: 64412900@qq.com

体。整个晶体也可看成由 BO_6 八面体共顶点连接而成, 各八面体之间的空隙位置由 A 位离子占据, A、B 离子与 O 离子的配位数分别为 12 和 6, 一般而言, 若要组成 ABO_3 型钙钛矿结构, A、B、O 的离子半径应满足紧密堆积原则

$$R_A + R_O = 1.414t(R_B + R_O) \quad (1)$$

式中: R_A 、 R_B 和 R_O 分别为 A、B 和 O 离子的半径; t 为容忍因子, 一般情况下, t 介于 $0.78 \sim 1.05$ ^[17] 之间时, 可组成钙钛矿结构, 当 $t = 1$ 时, 体系为理想钙钛矿结构。

由于 Be^{2+} 、 Zr^{4+} 、 O^{2-} 离子半径分别为 0.17、0.72、1.21 Å^[18-19], 若要满足空间几何结构稳定, 根据式 (1), 几种元素只能组合成 Zr 占据晶胞顶点位置的 ZrBeO_3 钙钛矿结构, 其容忍因子为 0.989, 非常接近理想钙钛矿结构。经过多次模拟和优化, 最终建立的 ZrBeO_3 晶胞的晶格常数为 0.346 1 nm。

1.2 计算方法

计算在 Materials studio 2017 软件的 CASTEP^[20] 模块中完成。在密度泛函理论框架下^[21], 采用广义梯度近似 (General gradient approximate, GGA) 方法^[22-23], 其中交换关联函数选择 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数^[24], 几何结构优化采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法^[25-26], 声子能谱计算采用线性响应方法, 布里渊区的积分采用以 G 点为中心 $6 \times 6 \times 6$ 的 K 点设置。考虑过渡金属元素 Zr 的计算精确性, 计算中离子实与价电子之间的相互作用选用模守恒赝势^[27] 描述, 具体的电子组态分别为 $\text{Be}(1s^2 2s^2)$ 、 $\text{Zr}(4s^2 4p^6 4d^2 5s^2)$ 、 $\text{O}(2s^2 2p^4)$, 平面波截止能 E_{cut} 为 898.0 eV。结构的自洽优化收敛标准设置为: 最大位移 5.0×10^{-4} nm, 最大内应力收敛标准 0.02 GPa, 原子间的最大相互作用力 0.01 eV/nm, 结构的总体能量收敛小于 5×10^{-6} eV/atom。

2 计算结果及分析

2.1 晶体结构模型及热力学稳定性

到目前为止还没有形成稳定的 ZrBeO_3 晶体化合物, 因此未检索到相关实验数据, 在理论计算方面 Materials project 平台数据库中有所有元素经过高通量计算的初步结构筛选数据, 本研究在了解该平台晶体结构信息的基础上建立晶体模型, 明确 Be、Zr、O 元素在晶胞中各自占位后, 去除晶胞的所有对称性, 对晶胞常数 a 、 b 、 c 在 $0.138 \sim 0.432$ nm (晶胞中原子接近重叠至晶胞中各原子不能成键, 取值间隔 0.01 nm) 大范围内分别取任意值进行结构充分弛豫, 发现弛豫后结果均为晶格常数在 0.34 nm 附近的立方钙钛矿结构, 说明钙钛矿构型是该三元化合物中最稳定相。进一步以 $a = 0.34$ nm 为中心作钙钛矿构型 ZrBeO_3 的晶格常数 a 与总能的变化曲线, 如图 1 所示, 可得出最低能量点 -2 627.83 eV 处于晶格常数 $a = 0.347$ nm 附近, 对此晶格常数建立模型, 再次优化后得到最终模型晶格常数为 0.346 1 nm 的钙钛矿结构, 如图 2 所示, 晶胞相关参数列于表 1。

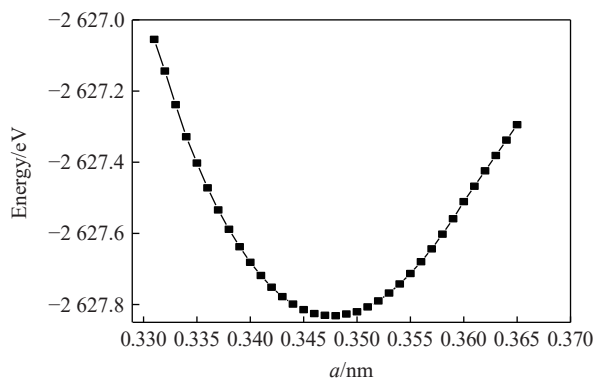


图 1 ZrBeO_3 晶格常数 a 随总能 E 变化曲线

Fig. 1 Lattice constants (a) vs. total energy (E) of ZrBeO_3

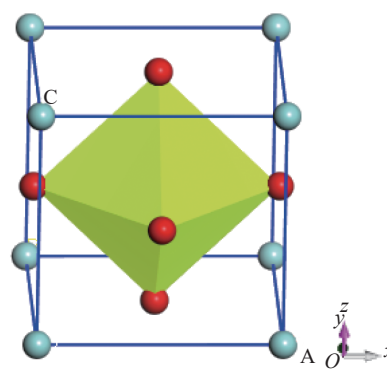


图 2 ZrBeO_3 晶体模型

Fig. 2 ZrBeO_3 crystal model

表 1 ZrBeO₃ 模型晶格参数
Table 1 Lattice parameters of ZrBeO₃ model

Compound	Lattice/nm	Wykoff coordinates	Volume/(10 ⁻³ nm ³)	Bond Length/nm	Bond population
ZrBeO ₃ cubic	0.346 1	Zr(0.00, 0.00, 0.00)a	41.447 3	Be-O 0.173 0	Be-O (3) 0.66
		Be(0.50, 0.50, 0.50)a		Zr-O 0.244 7	Zr-O (3) 0.61
		O(0.50, 0.50, 0.00)a			

定义 ZrBeO₃ 结合能^[28] 为 $E_f = E_t - E_{Zr} - E_{Be} - 3E_O$, 其中 E_t 为结构充分优化后的钙钛矿型 ZrBeO₃ 的总能量(-2 627.83 eV), E_{Zr} 、 E_{Be} 、 E_O 分别为 Zr、Be、O 的单自由原子能量, E_f 为-38.27eV(-7.65 eV/atom), 说明 ZrBeO₃ 钙钛矿构型具有较强的热力学稳定性。

2.2 ZrBeO₃ 晶体结构的弹性常数及机械稳定性

立方晶系独立弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 描述了晶体对外加应变的响应刚度, 计算了钙钛矿结构 ZrBeO₃ 在 0~300 GPa 不同压力下的弹性常数, 如表 2 所示。结合玻恩-黄稳定性判据^[29-30]

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (2)$$

进行判断, 所计算的 ZrBeO₃ 在不同压力下的钙钛矿结构在力学方面均满足稳定性要求。

表 2 不同压力下的弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比、 B_H/G_H

Table 2 Elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, B_H/G_H under different pressures

p/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_H	G_H	E	ν	B_H/G_H
0	422.45	149.33	171.48	240.37	157.55	385.86	0.232	1.53
30	582.04	212.84	222.98	335.91	206.74	514.65	0.245	1.62
50	775.37	315.82	306.78	469.01	273.25	686.43	0.256	1.72
100	1 021.29	401.25	353.07	607.94	335.17	850.86	0.267	1.81
150	1 281.55	513.85	432.03	769.75	412.76	1 049.02	0.273	1.86
200	1 515.13	614.39	500.17	914.63	479.62	1 224.67	0.277	1.91
250	1 778.26	731.79	580.32	1 080.61	556.76	1 425.47	0.280	1.94
300	2 256.08	940.80	723.01	1 379.23	696.11	1 787.60	0.284	1.98

根据 Voigt-Reuss-Hill 近似, 立方晶系体模量 B_H 、剪切模量 G_H 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 可以根据式 (3)~式 (6) 计算^[31], 结果如表 2 所示。

$$B_H = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3)$$

$$G_H = \frac{1}{10}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) + \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{8C_{44} + 6(C_{11} - C_{12})} \quad (4)$$

$$E = 9B_H G_H / (3B_H + G_H) \quad (5)$$

$$\nu = (3B_H - 2G_H) / [2(3B_H + G_H)] \quad (6)$$

从表 2 中数据可以看出, ZrBeO₃ 体弹性模量、剪切模量都比较大, 理论上物质的硬度与体弹性模型密切相关, 按一般经验理论初步判断它可能具有超硬性。Gao^[32] 基于第一性原理提出一种基于共价轨道重叠布居数的固体本征硬度值计算方法

$$H_v = \left[(H^{\text{Be-O}})^{n_1} (H^{\text{Zr-O}})^{n_2} \right]^{1/(n_1 + n_2)} \quad (7)$$

$$H_v^u = A P^u (v_b^u)^{-\frac{5}{3}} \quad (8)$$

$$v_b^\mu = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v [(d^v)^3 N_b^\mu]} = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v [(d^v)^3 N^\mu / \Omega]} = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v [(d^v)^3 N^\mu]} \quad (9)$$

式中: A 为常量, 取 740, 上标 Be-O/Zr-O 代表其化学键; P 为布居值, P^μ 为 μ 类型化学键的 Mulliken 重叠布居数; v_b 为键体积 ($v_b = V/n$; V 为原胞体积, n 为原胞中所含该类键的数量); v_b^μ 为 μ 类型化学键的体积; 上标 μ 、 v 表示原胞中不同价键成分; d^μ 为键长; N_b^μ 为单位体积内 μ 键的个数; Ω 为晶胞体积; N^μ 为晶胞内 μ 键的总数。代入表 2 中数据, 计算得到钙钛矿结构的 ZrBeO_3 常压下硬度约为 34.5 GPa, 超过 SiC 的硬度^[32], 在超硬应用材料方面应该有较大开发潜力。材料泊松比 ν 为固体材料最大拉伸强度与最大剪切强度之比, 表征材料受挤压或拉伸时的收缩率或膨胀率^[33], 按照断裂行为的判据, 低泊松比材料属于脆性材料, 这一点在 B_H/G_H 得到验证: 通常认为 $B_H/G_H > 1.75$ 代表材料呈韧性^[34], $B_H/G_H < 1.75$ 代表材料呈脆性 (金刚石 $B/G = 0.8$)。从表 2 中可以明显看出, 若常压下 ZrBeO_3 能稳定存在, 其应为脆性材料, 随着等静压力增大, 材料逐渐向韧性转变。

2.3 声子能谱及热力学稳定性

图 3 给出了晶胞结构优化后的 ZrBeO_3 声子能谱, 每单位晶胞有 5 个原子, 因此有 15 支晶格振动格波模式。由于钙钛矿构型的体心高对称性, 在 G 点 (体心 Be 原子位置) 15 支格波呈共 5 组简并态, 而在 Q 点 (两 Zr 原子连线中点) 格波谱线开裂间距最大^[35], 由 Be 和 Zr 原子质量差别较大所致, 很明显声学支的晶格振动格波存在较多虚频 (软化模式^[36]), 说明晶格整体在低温零压下处于热力学不稳定状态, 这可能是到目前为止实验未合成出该化合物的原因。晶胞在不同压力下的声子能谱如图 4 所示。可以看出, 随着压力增大, 声子虚频逐渐减小, 等静压加到 200 GPa 时声子虚频消失。在 273 K 的温度下, 对晶胞做了常压和 200 GPa 的动力学模拟 (模拟动画见期刊官网的资源附件), 结果显示 200 GPa 压力下晶格振动稳定, 所以可认为 ZrBeO_3 为高压生成稳定相。由于生成压力条件极高, 因此实验室条件无法人工合成, 但深层地壳或地核中可能存在该化合物。根据热力学稳定但动力学不活泼特性物质一般能形成力学强度高的材料^[37], 可以预测该化合物的力学强度很高。

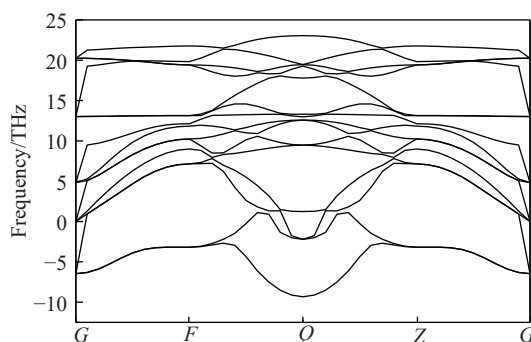


图 3 零压下的 ZrBeO_3 声子能谱

Fig. 3 ZrBeO_3 phonon spectra at zero pressure

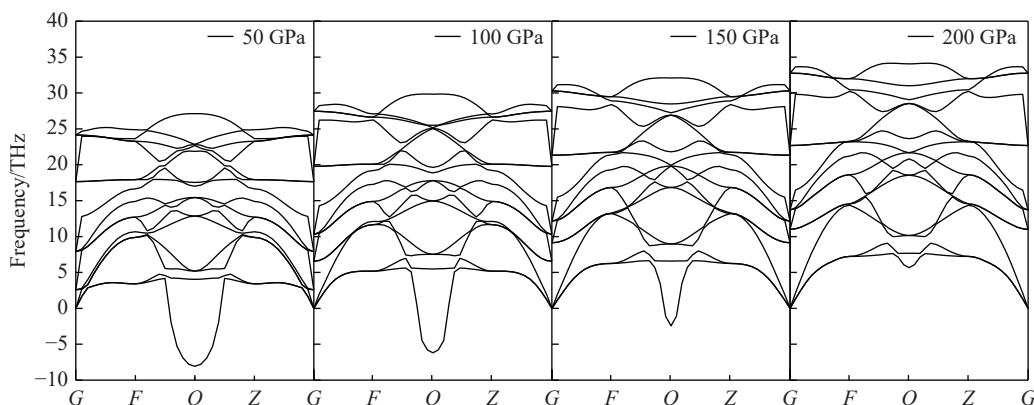


图 4 不同压力下的 ZrBeO_3 声子能谱

Fig. 4 Phonon spectra of ZrBeO_3 at different pressures

表 3 对比了不同压力下 ZrBeO_3 原子轨道及化学键布居值, 可以从化学成键上说明在加压情况下 ZrBeO_3 如何趋向于稳定。Be 原子的 s 轨道布居值随等静压力增加而逐渐减小, p 轨道布居值从 1.11 开

始随压力增大而增加,说明钙钛矿结构 ZrBeO_3 若要形成, Be 原子不能处于基态, 需要有 s 轨道的电子跃迁到 p 轨道, 形成 s - p 杂化后与 O 原子成键, 这可能是低压下 ZrBeO_3 不能稳定的根本原因; 同时随着压力增大, Be-O 键布居值逐渐增加, 键长逐渐减小, 说明共价键属性增强, Be-O 之间结合更紧密, 从而使得八面体结构更稳定。而对于 Zr 原子, 其 s 、 p 轨道布居值随压力增大而减小, d 轨道布居值增加, Zr-O 键布居值和键长均减小, 说明压力增加过程中, Zr-O 逐渐向离子键趋势转变, 电荷更多集中到 O 原子附近以 Be-O 共价键形式存在, 加强稳固 Be、O 形成的八面体结构, Zr 原子更多地起到“填隙”作用, 使得钙钛矿结构稳定。

表 3 不同压力下原子轨道和化学键的布居值分布

Table 3 Atomic orbital and chemical bond population distribution at different pressures

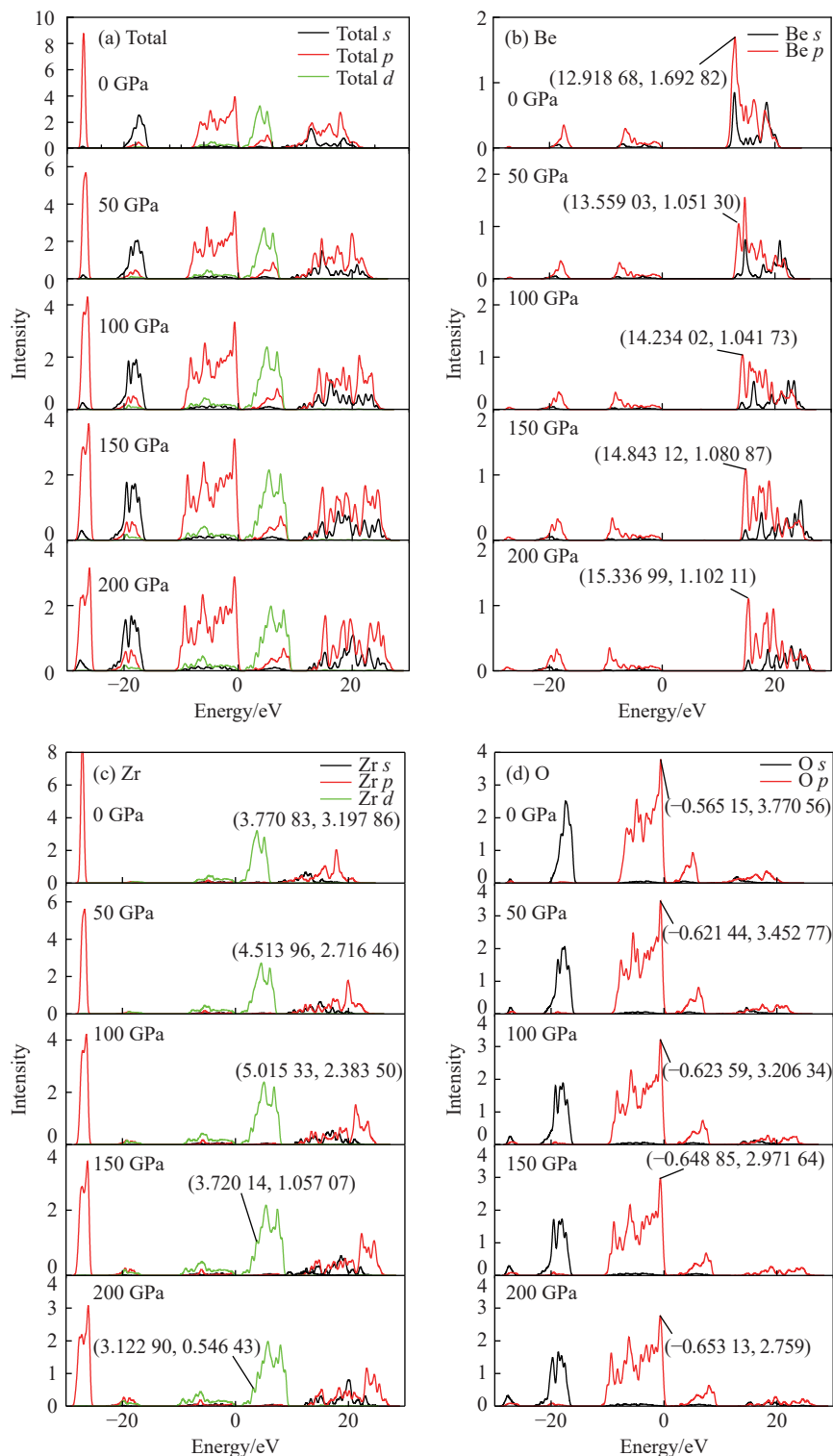
p / GPa	Atomic	s	p	d	Bond Be-O		Bond Zr-O	
					Population	Bond length/nm	Population	Bond length/nm
0	Be/Zr/O(3)	2.34/2.26/1.82	1.11/6.31/4.89	0/1.84/0	0.63	0.173 0	0.62	0.244 7
50	Be/Zr/O(3)	2.31/2.18/1.79	1.24/6.24/4.92	0/1.91/0	0.69	0.162 5	0.53	0.229 8
100	Be/Zr/O(3)	2.29/2.12/1.77	1.31/6.21/4.93	0/1.97/0	0.72	0.157 7	0.47	0.223 0
150	Be/Zr/O(3)	2.27/2.08/1.76	1.37/6.18/4.94	0/2.01/0	0.75	0.154 2	0.40	0.218 0
200	Be/Zr/O(3)	2.26/2.04/1.75	1.42/6.16/4.94	0/2.05/0	0.77	0.151 3	0.33	0.214 0

为更清楚地显示压力对原子间相互作用的影响, 给出不同压力下的电子总态密度及 Be、Zr、O 分波态密度图, 如图 5 所示。在电子总态密度图中可以很容易看出, 随着压力增大, 电子总态密度向高能态方向增加, 且每个能带宽度均逐渐增大, 尤其在能量区域(8~28 eV)的 s 和 p 电子最为明显, 说明压力增大过程中, 电子态密度有整体向高能级轨道跃迁的趋势, 电子之间的相互作用逐渐增强, 尤其是 s - p 电子之间。

从 Be 原子的电子分波态密度图中, 能观察出其高能量区域中电子 s - p 杂化随着压力增大越来越明显。O 原子分波态密度总体随压力变化不特别明显, 高能区域变化趋势与总态密度相同, 而在低能区域有个小波峰逐渐变大, 表明该能量区域的电子密度有所增加(总体来说成分较小), 可认为是 Zr-O 逐渐向离子键趋势转变促成。从过渡金属 Zr 原子分波态密度图中发现, 随着压力增大, s 轨道和 d 轨道出现分裂, 这与价壳层中存在未配对电子有关。Be-O、Zr-O 化学键的状态可以用“赝能隙”^[38](Pseudogap, 即在费米能级两侧分别有两个尖峰, 而两个尖峰之间的态密度并不为零)判断, 一般认为赝能隙宽度直接反映共价键强弱, 越宽说明共价性越强。Be-O 键的赝能隙宽度取决于 O 原子价带顶的 p 电子到 Be 原子导带底的 p 电子分布的距离, Zr-O 键宽度取决于 O 原子价带顶的 p 电子到 Zr 原子导带底的 d 电子分布的距离。从图 5(b)~图 5(d) 中数值标注可读出, Be-O 键的共价性随压力增大而明显增强; Zr-O 键共价性质却由于 Zr 的 d 轨道随着压力增大逐渐出现未配对电子情况而变得相对复杂, 其赝能隙先增大后因轨道分裂出现子峰而减小, 而轨道分裂意味着出现未配对电子, 未配对电子的出现应是 O 原子吸收了 Zr 原子外围的价电子所致(即 Zr-O 键的离子性质随压力增大而逐渐增强)。

2.4 晶体电子能带结构及光学特性

计算了优化后晶胞的电子能带结构, 能带结构图说明该化合物是具有间接能隙 1.918 eV 的半导体材料; 优化后的晶胞的光学特性计算(主要关心可见光附近波段)结果表明, 该材料在紫外段 300 nm、可见光段 500 nm、红外段 700~900 nm 有较强的吸收峰, 可见光段 600 nm 附近处有最低的反射率。计算了该材料的介电常数随入射光能量的变化频率谱线, 结果表明若能合成稳定化合物, 其在半导体器件、光传感、光催化领域均具有较大潜力。考虑到材料的极不稳定性, 相关计算结果的数据意义不大, 暂作为支撑材料附上, 见附录 A。

图 5 不同压力下 ZrBeO₃ 电子总态密度及各原子分波态密度图Fig. 5 Total density of state of ZrBeO₃ electrons and partial density of states of each atom at different pressures

3 结 论

在满足钙钛矿几何结构稳定性、热力学机械稳定性的基础上, 基于密度泛函理论(DFT)框架, 使用广义梯度近似平面波方法(GGA)构建了钙钛矿构型 ZrBeO₃ 具体的晶体模型。结合能计算表明, 该构

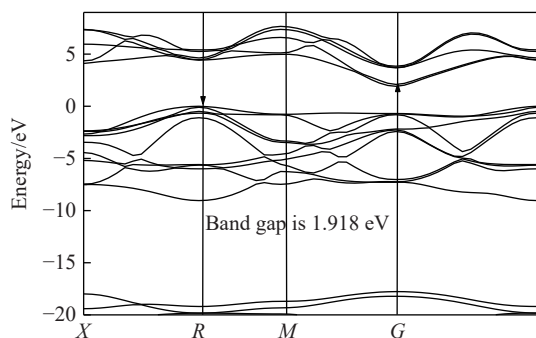
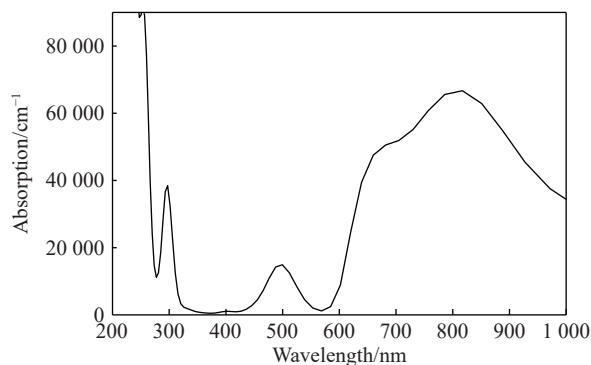
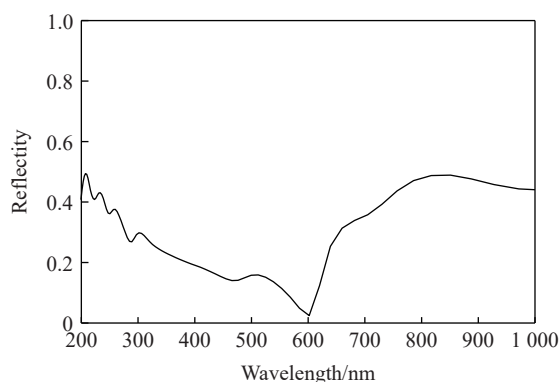
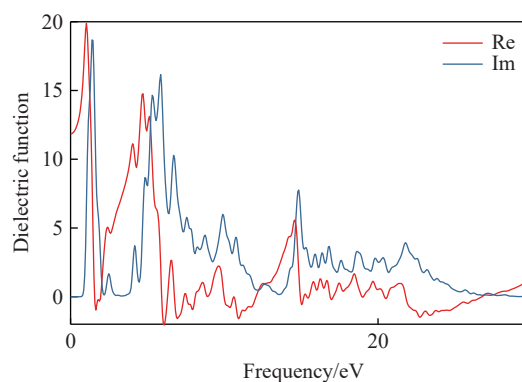
型具有热力学稳定性; 弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量的计算表明, 该晶体具备较高的力学强度; 硬度计算表明, 该结构晶体硬度可与 SiC 相比拟; 不同压力下的泊松比、 B_H/G_H 计算表明, 材料在压力增加的情况下会由脆性向韧性转变。计算了 ZrBeO_3 的声子能谱, 结果表明 ZrBeO_3 在低温零压下热力学不稳定。为此对比分析了不同压力下的声子能谱、不同原子轨道和化学键布居值, 晶胞的电子态密度及各个原子的电子分波态密度研究表明随着压力增加, Be 原子 sp 杂化后形成的 Be-O 共价键成分增强、Zr-O 键离子键成分增强, 在 200 GPa 附近时晶格动力学趋于稳定。

参考文献:

- [1] IKEGAMI K, LU M, OHON R, et al. Nonlinear electrical properties of thin films of a light-emitting perovskite type oxide $\text{Pr}_{0.002}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.997}\text{TiO}_3$ [J]. [Procedia Engineering](#), 2012, 36: 388–395.
- [2] TAKASHIMA H, SHIMADA K, MIURA N, et al. Low-driving-voltage electroluminescence in perovskite films [J]. [Advanced Materials](#), 2009, 21(36): 3699–3702.
- [3] SAHA S, SINHA T P, MOOKERJEE A. Electric structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 [J]. [Physical Review B](#), 2000, 62(13): 699–702.
- [4] 赵国栋, 杨亚利, 任伟. 钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展 [J]. [物理学报](#), 2018, 67(15): 60–72.
ZHAO G D, YANG Y L, REN W. Progress in unconventional ferroelectricity of perovskite-type oxides [J]. [Acta Physica Sinica](#), 2018, 67(15): 60–72.
- [5] PARK S Y, KUMAR A, RABE K. Carbon fibers from polyacrylonitrile/cellulose [J]. 2016 APS Meeting, 2016, 6(17): 160–172.
- [6] FENNIE C J. Ferroelectrically induced weak ferromagnetism by design [J]. [Physical Review Letters](#), 2008, 100(16): 167203.
- [7] DOLAN D H, AO T. Cubic zirconia as a dynamic compression window [J]. [Applied Physics Letters](#), 2008, 93(2): 021908.
- [8] RESTANI R, MARTIN M, KIVEL N, et al. Analytical investigations of irradiated inert matrix fuel [J]. [Journal of Nuclear Materials](#), 2009, 385(2): 435–442.
- [9] CONRADSON S D, DEGUELDRE C A, ESPINOSA-FALLER F J, et al. Complex behavior in quaternary zirconias for inert matrix fuel: what do these materials look like at the nanometer scale? [J]. [Progress in Nuclear Energy](#), 2001, 38(3/4): 221–230.
- [10] WANG S J, ONG C K, XU S Y, et al. Crystalline zirconia oxide on silicon as alternative gate dielectrics [J]. [Applied Physics Letters](#), 2001, 78(11): 1604–1606.
- [11] LIN Y S, PUTHENKOVELAKAM R, CHANG J P, et al. Interfacial properties of ZrO_2 on silicon [J]. [Journal of Applied Physics](#), 2003, 93(10): 5945–5952.
- [12] WILK G D, WALLACE R M, ANTHONY J M. High- κ gate dielectrics: current status and materials properties considerations [J]. [Journal of Applied Physics](#), 2001, 89(10): 5243–5275.
- [13] MCEVOY A. Thin SOFC electrolytes and their interfaces: a near-term research strategy [J]. [Solid State Ionics](#), 2000, 132(3/4): 159–165.
- [14] BILIĆ A T, GALE J D. Ground state structure of BaZrO_3 : a comparative first-principles study [J]. [Physical Review B](#), 2009, 79(17): 174107.
- [15] ZHANG H W, FU X Y, NIU S Y, et al. Synthesis and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped AZrO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) perovskite [J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2008, 459(1/2): 103–106.
- [16] DUBEY V, TIWARI N. Structural and optical analysis on europium doped AZrO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) phosphor for display devices application [C]//Bikaner, India. Author(s), 2016, 1728(1): 15–32.
- [17] RANDALL C A, BHALLA A S, SHROUT T R, et al. Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order [J]. [Journal of Materials Research](#), 1990, 5(4): 829–834.
- [18] BRADHA M, HUSSAIN S, CHAKRAVARTY S, et al. Total conductivity in Sc-doped $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ perovskites [J]. [Ionics](#), 2014, 20(9): 1343–1350.
- [19] GEPPERT B, GROENEVELD D, LOBODA V, et al. Finite-element simulations of a thermoelectric generator and their experimental validation [J]. [Energy Harvesting and Systems](#), 2015, 2(1/2): 97–103.
- [20] MUHAMMAD I D, AWANG M, MAMAT O, et al. First-principles calculations of the structural, mechanical and

- thermodynamics properties of cubic zirconia [J]. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014, 4(2): 97–103.
- [21] BAERENDS E J. Perspective on “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” [J]. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 2000, 103(3/4): 265–269.
- [22] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [24] JIA X F, HOU Q Y, XU Z C, et al. Effect of Ce doping on the magnetic and optical properties of ZnO by the first principle [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 465: 128–135.
- [25] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(24): 9768–9774.
- [26] DING Y C, CHEN M, WU W J. Phase stability, elasticity, hardness and the minimum thermal conductivity of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ polymorphs from first principles calculations [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2014, 449: 236–245.
- [27] GONZE X, BEUKEN J M, CARACAS R, et al. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project [J]. *Computational Materials Science*, 2002, 25(3): 478–492.
- [28] DING J F, LI X M, CUI L L, et al. Electronic and optical properties of anion-doped $c\text{-ZrO}_2$ from first-principles calculations [J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(7): 2584–2589.
- [29] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices [J]. *American Journal of Physics*, 1955, 23(7): 474.
- [30] WU Z J, HAO X F, LIU X J, et al. Structures and elastic properties of OsN_2 investigated via first-principles density functional calculations [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(5): 054115.
- [31] ZHAO J J, WINEY J M, GUPTA Y M. First-principles calculations of second-and third-order elastic constants for single crystals of arbitrary symmetry [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(9): 094105.
- [32] GAO F M. Theoretical model of intrinsic hardness [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(13): 132104.
- [33] FAN C Z, ZENG S Y, LI L X, et al. Potential superhard osmium dinitride with fluorite and pyrite structure: first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(12): 125118.
- [34] 丁迎春, 肖冰. 一种超硬新材料 BeP_2N_4 的电子结构和力学性质及本征硬度 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(7): 1621–1632.
- DING Y C, XIAO B. Electronic structure, mechanical properties and intrinsic hardness of a new superhard material BeP_2N_4 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(7): 1621–1632.
- [35] SHARMA A D, SINHA M M. Lattice dynamics of protonic conductors AZrO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr} \ \& \ \text{Pb}$): a comparative study [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 685: 191–194.
- [36] 刘哲, 李辉, 赵鹏. $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ 与 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 结构、弹性和电子性质的第一性原理对比研究 [J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(5): 834–839.
- LIU Z, LI H, ZHAO P. A first-principles comparative study of the structure, elasticity and electronic properties of $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$, Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 [J]. *Journal of Artificial Lenses*, 2019, 48(5): 834–839.
- [37] LAI J, JIA X, WANG D. Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 155–167.
- [38] GULL E, PARCOLLET O, MILLIS A J. Superconductivity and the pseudogap in the two-dimensional Hubbard model [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(21): 256–298.

附录 A

图 A1 ZrBeO_3 的电子能带结构Fig. A1 Electronic band structure of ZrBeO_3 图 A2 ZrBeO_3 的吸收谱Fig. A2 Optical absorption spectrum of ZrBeO_3 图 A3 ZrBeO_3 的反射谱Fig. A3 Optical reflectivity spectrum of ZrBeO_3 图 A4 ZrBeO_3 介电函数谱线Fig. A4 Dielectric function spectrum of ZrBeO_3 First-Principles Study on Structural Stability of Perovskite ZrBeO_3

WEN Xinzhu, PENG Yuyan, LIU Mingzhen

(Institute of Engineering and Technology, Yang-En University, Quanzhou 362014, Fujian, China)

Abstract: Based on density functional theory, a ZrBeO_3 crystal model of perovskite structure was constructed. The binding energy of the crystal model was calculated, and the thermodynamic stability of the structure was calculated. The elastic constant of the structure under different pressures was calculated, and ZrBeO_3 was calculated according to it. The bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, B_H/G_H and other parameters, the calculation results show that the material has mechanical stability, and the material changes from brittle to ductile with increasing isostatic pressure; the hardness of ZrBeO_3 under zero pressure is 34.5 GPa, which indicates that the crystal should be superhard material. The calculated phonon energy spectrum show that ZrBeO_3 is thermodynamically unstable under low temperature and zero pressure. The phonon spectrum, different atomic orbitals and chemical bond values at different pressures show that the Be-O covalent bond formed by the impurity of Be atom is enhanced and the Zr-O bond ion bond component is enhanced with the increase of pressure. The lattice dynamics tend to be stable.

Keywords: ZrBeO_3 ; stability; first principles; crystal structure