

金振航,吴怡曼,张伟斌,等. NaCaF<sub>3</sub> 晶体的电子结构及光学性质[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2019,35(1):119-124. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2020.01.017

Jin Z H, Wu Y M, Zhang W B, et al. Study on the Electronic Structure and Optical Properties of NaCaF<sub>3</sub>[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2019,35(1):119-124. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2020.01.017

# NaCaF<sub>3</sub> 晶体的电子结构及光学性质

金振航<sup>1</sup>,吴怡曼<sup>1</sup>,张伟斌<sup>1,3</sup>,李松<sup>1</sup>,金圆圆<sup>1</sup>,陈善俊<sup>1,2\*</sup>

(1.长江大学 物理与光电工程学院,湖北 荆州 434023;2.厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005;  
3.东国大学 物理系,韩国 首尔 04620)

**摘要:**基于第一性原理超软赝势平面波方法,对钙钛矿结构 NaCaF<sub>3</sub> 晶体的电子结构与光学性质进行了研究.对 NaCaF<sub>3</sub> 晶体的结构进行了几何优化,计算了其能带结构、态密度、介电函数、能量损失函数、反射光谱和吸收光谱,获得了相关的光学性质.研究表明 NaCaF<sub>3</sub> 晶体是间接带隙化合物并具有宽带隙,而且表现出光学各向异性,其光反射峰值的位置和能量损失函数计算的结果相吻合,光学吸收边在 4.989 eV 处.此外,根据介电函数虚部的色散关系可推断出其在较高能量的光谱范围内具有良好的透过率.

**关键词:**NaCaF<sub>3</sub>;第一性原理;电子结构;光学性质

**中图分类号:**O469 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2020)01-0119-06

## Study on the Electronic Structure and Optical Properties of NaCaF<sub>3</sub>

Jin Zhenhang<sup>1</sup>, Wu Yiman<sup>1</sup>, Zhang Weibin<sup>1,3</sup>, Li Song<sup>1</sup>, Jin Yuanyuan<sup>1</sup>, Chen Shanjun<sup>1,2</sup>

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Department of Physics, Dongguk University, Seoul 04620, Republic of Korea)

**Abstract:** Based on the first-principles plane wave ultrasoft pseudopotential method, the electronic structure and optical properties of perovskite structure NaCaF<sub>3</sub> crystal were investigated. The structure of NaCaF<sub>3</sub> crystal was optimized geometrically, and its energy band structure, density of states, dielectric function, energy loss function, reflection spectrum and absorption spectrum were calculated, and related optical properties were obtained. The result show that NaCaF<sub>3</sub> is an indirect band gap compound with a wide band gap and exhibits optical anisotropy. The position of its light reflection peak coincides with the calculated energy loss function, and the optical absorption edge is at 4.989 eV. In addition, according to the dispersion relation of the imaginary part of the dielectric function, it can be inferred that it has a good transmittance in the higher energy spectral range.

**Keywords:** NaCaF<sub>3</sub>; first-principles; electronic structure; optical properties

钙钛矿型化合物在自然界中广泛存在,三元氟化物 ABF<sub>3</sub> 结构是其常见结构之一,A 和 B 元素分别是碱金属和碱土金属.钙钛矿型三元氟化物因为有着离子性质强、声子能量低、能带带隙宽度较大等多种特

收稿日期:2018-08-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41403083);湖北省自然科学基金资助项目(2018CFB712)

\*通信作者,E-mail: csj@yangtzeu.edu.cn

性,在与材料研究关系密切的能量转换,信息运输,显示,信息储存等领域有着极其重要的应用前景,在光激励材料和闪烁材料等方面也具有广泛应用<sup>[1-6]</sup>,NaCaF<sub>3</sub>晶体就是一种典型的钙钛矿型三元氟化物.1989年Edwardson等人<sup>[7]</sup>采用从头算方法研究了NaCaF<sub>3</sub>晶体的电子结构和铁电性质.1994年程兆年等人<sup>[8]</sup>对NaCaF<sub>3</sub>晶体进行了分子动力学模拟,结果表明摩尔混合焓与实验值符合的较好.2000年Boyer等人<sup>[9]</sup>研究了NaCaF<sub>3</sub>晶体的电子结构和振动性质.2014年Erdinc等人<sup>[10]</sup>研究了斜六方体结构的NaCaF<sub>3</sub>晶体的铁电性质.2015年Bouafia等人<sup>[11]</sup>采用第一性原理计算方法研究了NaCaF<sub>3</sub>晶体的电子结构、弹性及热学性质.基于密度泛函理论的计算方法通常被称为第一性原理计算,该计算方法只需要几个基本的物理参数(如电子的静止质量、电子电量、普朗克常数、光速和玻尔兹曼常数等),结合量子力学原理就可以计算得到体系的总能量和电子结构性质,这是采用各种近似或者直接使用拟合的经验参数近似求解自洽场分子轨道方程的半经验方法无法比拟的.

随着科技和经济的发展,寻找新的性能优异的立方钙钛矿型材料也变得越来越重要了.由于合成的工作量大,合成所有的钙钛矿型物质是不现实的.使用第一性原理,用计算机构建相关晶体的物理模型来进行仿真计算,可以对实验合成的对应材料起到指导性作用从而提高效率,通过理论计算可以获得晶体的性能参数和曲线,而后可以对其微观机制进行分析.同时可以通过计算得到的理论数据,来寻找具有优良性能的晶体材料等,将其制造成各种光学元件或光电功能的薄膜等.

但是到目前为止,国内外学者们对钙钛矿NaCaF<sub>3</sub>的铁电性质,弹性和热学性质等研究较多,对NaCaF<sub>3</sub>晶体的电子结构及光学性质研究却很少,由于它们在镜片和半导体工业技术应用中的重要性,对其电子结构和光学性质的研究是必不可少的,因此本文采用第一性原理方法<sup>[12]</sup>对NaCaF<sub>3</sub>晶体的电子结构和光学性质进行研究,以便为其实验研究及应用提供理论指导.

## 1 理论模型和计算方法

### 1.1 理论模型

NaCaF<sub>3</sub>晶体的空间群为Pm-3m,根据理论值<sup>[7]</sup>,晶格常数: $a = b = c = 0.4316 \text{ nm}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,每个NaCaF<sub>3</sub>晶胞中含有5个原子,F原子和半径较大的Na原子共同组成立方紧密堆积(面心结构),其中Na原子位于立方体的8个顶角位置,F原子处于每个面的面心,而Ca原子则占据体心,各个原子的坐标分别为Na(0,0,0),Ca(0.5,0.5,0.5),F(0.5,0.5,0),运用CASTEP<sup>[13]</sup>程序包建立的NaCaF<sub>3</sub>晶体结构模型如图1所示,显示模式选用Ball and Stick(球棍).

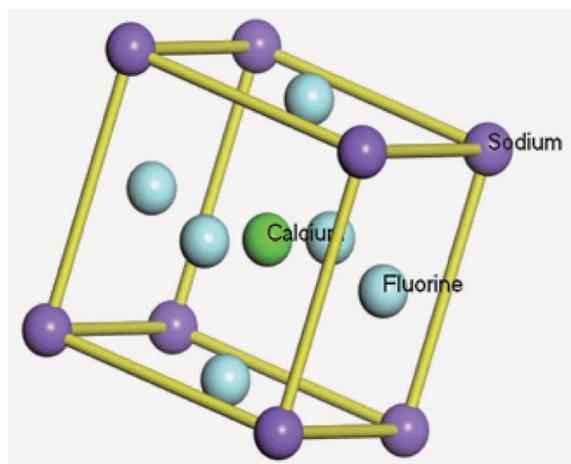


图1 NaCaF<sub>3</sub>的晶体结构模型

### 1.2 计算方法

本文的计算是利用基于密度泛函方法的量子力学程序包CASTEP,采用Broyden-Fletcher-Goldfarb-

Shanno(BFGS)<sup>[14]</sup>算法对晶胞进行结构优化,交换关联能采用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation,GGA)<sup>[15]</sup>的PBEsol形式<sup>[16]</sup>.原子间势采用超软赝势(ultrasoft pseudopotential,USP),平面波的能量截断值为800 eV,倒易空间中第一布里渊区 $k$ 点网格选取 $12\times 12\times 12$ .在迭代过程中,能量自洽收敛在 $5.0\times 10^{-6}$  eV/atom,最大力收敛标准为0.1 eV/nm,最大位移收敛标准为 $5.0\times 10^{-5}$  nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何结构优化

表1列出了零温零压下NaCaF<sub>3</sub>的晶格常数、体弹模量及其他理论值.从表中数据可知,计算的平衡晶格常数为0.437 9 nm,与Bouafia等人用GGA-PBEsol方法计算的0.4378 nm非常吻合<sup>[11]</sup>,与其他理论值也符合的比较好,因此基于这个优化的结构上计算的其他结果是可信的.

表1 计算的晶格常数 $a_0$ ,体弹模量 $B_0$ 及其他理论值

	$a_0/\text{nm}$	$B_0/\text{GPa}$
Present work	0.437 9	60.389
Calc. <sup>[7]</sup>	0.431 6	
Calc. <sup>[11]</sup>	0.443 9	47.364
Calc. <sup>[11]</sup>	0.437 8	51.884

### 2.2 能带结构及态密度

通过用自洽迭代方法求解Kohn-Sham<sup>[17]</sup>方程,得到基态的能量和体系处于基态的波函数,从而可得到晶体的能带结构如图2所示.其中0 eV处为费米能级,费米能级以上是导带,费米能级以下是价带.从能带结构图可以看出NaCaF<sub>3</sub>晶体导带的底部位于 $G$ 点处,而价带的顶部则位于 $M$ 点,导带底和价带顶并不在同一 $k$ 点处,由此可以判断NaCaF<sub>3</sub>晶体为间接带隙化合物,并且计算得到的NaCaF<sub>3</sub>晶体价带与导带间的能隙值为5.056 eV,与Bouafia等人计算的5.116 eV很接近<sup>[11]</sup>,但目前还没有相关的实验数据与之佐证.需要强调的是,广义梯度近似这种近似方法低估了激发态电子间的关联作用,使得计算值往往低于实际能隙值,但并不影响对结果的定性分析.

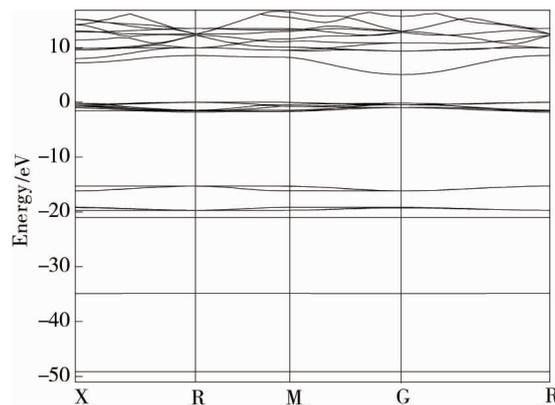


图2 NaCaF<sub>3</sub>晶体能带结构

NaCaF<sub>3</sub>晶体中所有原子都有相互作用,这使得晶胞中部分电子共有化.共有化电子在不同能级的分布就是态密度,NaCaF<sub>3</sub>晶体的总态密度(TDOS)及分态密度(PDOS)如图3,NaCaF<sub>3</sub>在-49 eV和-21 eV处有2个态密度峰,分别由Na原子的3s轨道电子和2p轨道电子贡献,因为2p轨道电子在内层,所以此处峰形尖锐,电子定域性强,从而可以推出,Na原子在NaCaF<sub>3</sub>中主要以离子键的形式存在.在-35,-16 eV这2处的2个态密度峰由Ca原子的4s,3p电子轨道电子贡献.-19和-1 eV处的2个态密度峰由F原子的2s轨道电子和2p轨道电子贡献.导带主要由Ca原子的3d轨道构成,Na原子的2p轨道也有贡献.-3~0 eV的价带顶部分,主要由F的2p轨道构成.而导带底,主要由Ca原子的3d轨道构成.

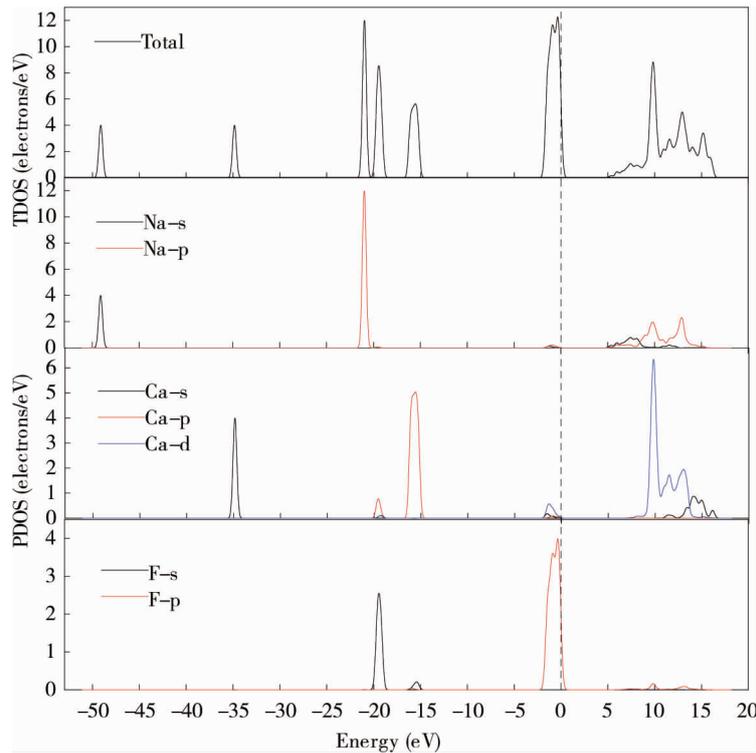


图3 NaCaF<sub>3</sub>晶体的总态密度(TDOS)以及分态密度(PDOS)

### 2.3 介电函数

介电函数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  [18] 是连接带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁,通过介电函数可以得到其他各种光谱信息,它描述了系统对电磁波辐射的线性响应并支配着电磁波在介质中的传播行为.实部  $\varepsilon_1(\omega)$  由实线表示,虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  由虚线表示,对图4进行分析,能量较低的区域里,随着能量值的增加,  $\varepsilon_1(\omega)$  呈现出先增大后减小后又增大的现象,发现无论入射光子能量是多少,介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$  始终大于0,由波矢方程 [19] 可以推出光在 NaCaF<sub>3</sub> 晶体中透过率很高;  $\varepsilon_2(\omega)$  的吸收边在 5.015 eV 的地方,随着入射光子能量值的增加,  $\varepsilon_2(\omega)$  一直在增大,在能量为 11.865 eV 的地方出现了一个介电峰,随着入射光子能量的继续增大,  $\varepsilon_2(\omega)$  相继出现了2个峰值并最终趋近于0 eV,由于材料对光的吸收可以由介电函数的虚部进行表征,所以从图4的分析中可以得出:在 5.051~18.1 eV 和 24.8~38.9 eV 的光子能量范围中 NaCaF<sub>3</sub> 晶体对光会有很强的吸收,偏振吸收峰位置很接近,但吸收的强度明显不同,说明 NaCaF<sub>3</sub> 晶体在不同吸收峰对应的光子入射方向上所表现出来的光学性质不一样,即存在光学各向异性.

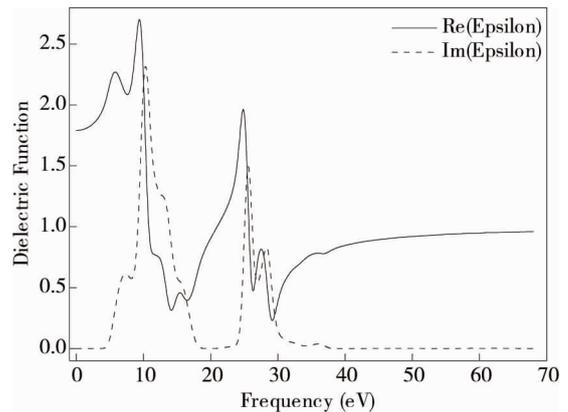
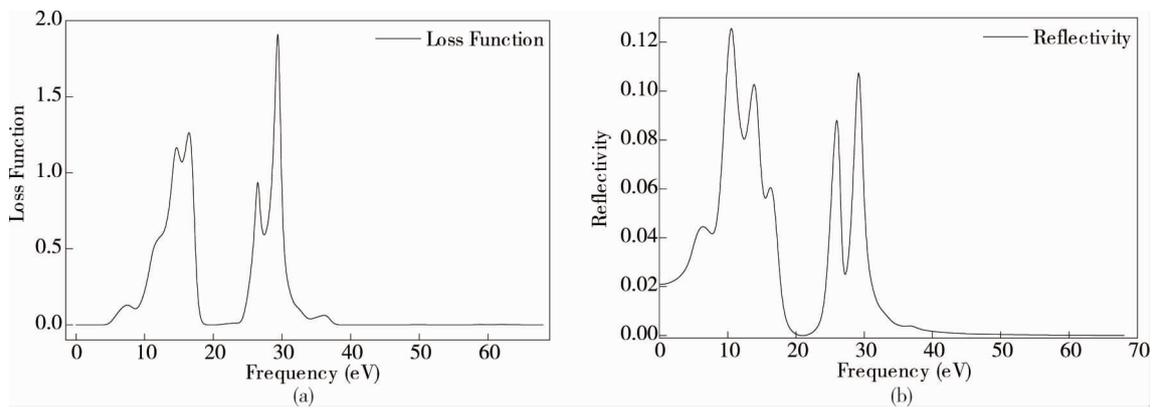


图4 NaCaF<sub>3</sub>晶体介电函数

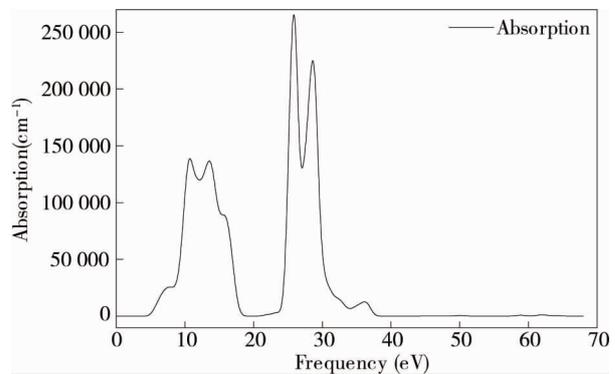
2.4 能量损失函数和反射光谱

从介电函数可以得到能量损失函数 [20]  $L(\omega) = \text{Im}(-1/\varepsilon(\omega)) = \varepsilon_2(\omega) / (\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))$ ,它是用来表明电子在通过均匀的介质时能量损失的情况.图5a中有6个较为明显的峰值,它们分别处在 7.8, 14.6, 16.4, 26.4, 29.89 和 36.3 eV,在 29.89 eV 附近能量损失更大,高能区域能量的损失是非常小的,能量损失峰峰型在 29.89 eV 附近很尖锐,这表明能量损失范围非常小,这对 NaCaF<sub>3</sub> 晶体降低能量损失,增强 NaCaF<sub>3</sub> 晶体光存储效率是非常好的,光反射为一种重要的光损失,图5b是 NaCaF<sub>3</sub> 晶体的反射谱,它的几个峰值的位置和能量损失函数计算的结果相吻合.

图 5 NaCaF<sub>3</sub>晶体能量损失函数和反射谱

## 2.5 光学吸收谱

通过吸收系数与介电函数的关系我们可以得到吸收系数为  $\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}}$ , 图 6 是我们计算得到的吸收系数谱图, 它显示化合物何时吸收入射光束, 吸收峰的位置分别位于 10.8, 14.5, 26.2, 28.4 和 36.3 eV 处, 介电函数虚部峰以及电子跃迁的能量值和它们非常相近, 但仍有偏差, 电子跃迁过程中发生的弛豫效应是造成这个偏差的一个原因, 不能简单地解释为 2 个能级差. 26.2 eV 附近的吸收峰有很大的增长, 这表明高能电磁波作用能够激发 NaCaF<sub>3</sub> 晶体内层电子的大量跃迁, 通过计算我们得到 NaCaF<sub>3</sub> 晶体的光学吸收边在 4.989 eV 处.

图 6 NaCaF<sub>3</sub>晶体吸收谱

## 3 结论

1) 采用 GGA-PBEsol 方法进行结构优化, 得到晶格常数为 0.437 9 nm.

2) 采用 GGA-PBEsol 方法计算 NaCaF<sub>3</sub> 晶体的能带结构, 得出 NaCaF<sub>3</sub> 晶体为间接带隙材料, 禁带宽度为 5.056 eV.

3) 通过对 NaCaF<sub>3</sub> 晶体总态密度和各原子分态密度的分析, 推断出 Na 原子在 NaCaF<sub>3</sub> 中主要以离子键的形式存在, 导带和价带主要由 Ca 原子的 3d 轨道和 F 原子的 2p 轨道贡献, 两者之间形成共价键.

4) NaCaF<sub>3</sub> 晶体沿各方向的偏振吸收峰位置很接近, 说明完整的 NaCaF<sub>3</sub> 晶体沿各个方向表现出来的光学性质相似, 但吸收的强度明显不同, 表明存在着各向异性.

5) NaCaF<sub>3</sub> 晶体光反射峰值的位置和能量损失函数计算的结果相吻合, 在 5.051 ~ 18.100 eV 和 24.8 ~ 38.9 eV 的光子能量范围中 NaCaF<sub>3</sub> 晶体对光会有很强的吸收, 光学吸收边在 4.989 eV 处.

## 参考文献:

- [1] 赵少静, 杨秋华. ABF<sub>3</sub> 复合氟化物的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 143-147.
- [2] Erum N, Iqbal M A. Effect of pressure variation on structural, elastic, mechanical, optoelectronic and thermodynamic properties of SrNaF<sub>3</sub> fluoroperovskite[J]. Materials Research Express, 2017, 4(12): 126311.
- [3] Zhang D, Eaton SW, Yu Y, et al. Solution-phase synthesis of cesium lead halide perovskite nanowires[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(29): 9230-9233.

- [4] Erum N, Iqbal M A. First principles investigation of protactinium-based oxide-perovskites for flexible opto-electronic devices [J]. Chinese Physics B, 2017, 26(4): 047102.
- [5] Mubarak A A, Mousa A A. The electronic and optical properties of the fluoroperovskite  $\text{BaXF}_3$  ( $X = \text{Li, Na, K and Rb}$ ) compounds [J]. Computational Materials Science, 2012, 59: 6-13.
- [6] Erum N, Iqbal M A. Ab initio study of high dielectric constant oxide-perovskites; perspective for miniaturization technology [J]. Materials Research Express, 2017, 4(2): 025904.
- [7] Edwardson P J, Boyer L L, Newman R L, et al. Ferroelectricity in perovskitelike  $\text{NaCaF}_3$  predicted ab initio [J]. Physical Review B Condensed Matter, 1989, 39(13): 9738-9741.
- [8] 程兆年, 郝正明. 熔融  $\text{NaCaF}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CaF}_4$  和  $\text{Na}_3\text{CaF}_5$  的分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 1994, 10(8): 676-679.
- [9] Boyer L L, Mehl M J, Mei W N, et al. Predicted properties of  $\text{NaCaF}_3$  [C]//American Institute of Physics Conference Series. American Institute of Physics, 2000: 364-371.
- [10] Erdinc B, Aycibin M, Secuk M N, et al. Theoretical study of rhombohedral  $\text{NaCaF}_3$  crystal in the predicted ferroelectric phase [J]. Gazi University Journal of Science, 2014, 27(4): 1093-1097.
- [11] Bouafia H, Sahli B, Hiadsi S, et al. Theoretical investigation of structural, elastic, electronic and thermal properties of  $\text{KCaF}_3$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$  and  $\text{NaCaF}_3$  Perovskites [J]. Superlattices and Microstructures, 2015, 82: 525-537.
- [12] Tannor D J, Marten B, Murphy R, et al. First principles calculation of molecular charge distributions and solvation energies from Ab initio quantum mechanics and continuum dielectric theory [J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(26): 11875-11882.
- [13] 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.
- [14] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method [J]. Journal of Computational Physics, 1997, 131(1): 233-240.
- [15] Langreth D C, Perdew J P. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works [J]. Physical Review B, 1980, 21(12): 5469-5493.
- [16] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(13): 136406.
- [17] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. Physical Review B, 1964, 136(3): 864-871
- [18] Lu C L, Zhang L, Zhang Y W, et al. Electronic, optical properties, surface energies and work functions of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ : First-principles method [J]. Chinese Physics B, 2015, 24(1): 477-483.
- [19] 潘磊, 卢铁城, 苏锐, 等.  $\gamma$ -AlON 晶体电子结构和光学性质研究 [J]. 物理学报, 2012, 61(2): 377-382.
- [20] 刘丽, 冯艳, 彭敏, 等. 第一性原理研究 GaP 的电子结构、光学性质及各项异性 [J]. 原子与分子物理学报, 2015, 32(2): 336-344.