

文章编号:1672-058X(2012)10-0068-05

# 钨酸钡电子结构的第一性原理研究\*

田文斌, 张翠玲\*

(重庆工商大学 计算机科学与信息工程学院, 重庆 400067)

**摘要:**通过基于密度泛函理论(DFT)框架下广义梯度近似平面波超软赝势法,优化了晶胞的几何结构,计算了白钨矿结构的  $BaWO_4$  基态的能带结构和电子结构;研究发现: $BaWO_4$  为直接带隙结构,带隙宽度为 4.5 eV,费米面处的价带主要由 W5p 和 O2p 态上电子构成,导带主要是 W5d 和 O2p;根据晶体场理论和分子轨道理论分析了钨酸钡晶体的分子轨道成键,其结果与计算得到的态密度图能较好吻合。

**关键词:**白钨矿结构钨酸钡;第一性原理;电子结构;晶体场理论和分子轨道理论

中图分类号:O471

文献标志码:A

钨酸盐类矿物是金属元素阳离子与钨酸根的化合物,它们在自然界常见的晶体结构有两种:离子半径较大的(如钙、钡、铅、锶)二价阳离子的钨酸盐的晶体结构为白钨矿(Scheelite,  $BaWO_4$ )型结构。在这种结构中,钨原子满足四角协同关系。而半径比较小的二价阳离子(如 Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn)的钨酸盐属于钨锰铁矿(Wolframite,  $MnWO_4$ )型结构,在这种结构中,钨原子满足六重对称关系。作为一种重要的无机材料,金属钨酸盐在光致发光、微波、光纤、闪烁体、湿度感应、磁性以及催化剂等方面都有着广泛的应用前景<sup>[1-5]</sup>。在这些物质中,钨酸钡( $BaWO_4$ )晶体因为有望在特别光谱区发出辐射的全固态激光器的潜在材料,而且还因为它的有趣的激发荧光、热荧光和受热拉曼散射特性而被广泛研究<sup>[6-8]</sup>。近十年来,钨酸盐的合成、性质、反应机理及应用,受到广泛重视,研究十分活跃。目前常用的制备  $BaWO_4$  晶体或者单晶的方法有很多,如提拉法、固相反应法、熔融盐法、化学沉淀法、传统的水热法、微波水热、水热电化学法等,制备出的  $BaWO_4$  纳米晶有各种形貌,如层状的、束状的、玉米状的,双锥状的、剪刀状的、纤维状的、哑铃状的、谷粒状的及蝴蝶结状的<sup>[9-13]</sup>。图 1 给出了  $BaWO_4$  的晶体结构。钨酸钡晶体的光致发光、喇曼光谱等性质被广泛研究<sup>[14,15]</sup>,但其机理还不清楚。文献[16-18]计算了缺陷在钨酸钡晶体中存在形式及对吸收谱的影响,但并没有计算理想钨酸钡晶体的能带情况。因此基于第一性原理采用 CASTEP 软件计算了电子结构、能带结构,并且进行理论上分析。计算结果对研究钨酸钡晶体的光学性质提供理论依据。

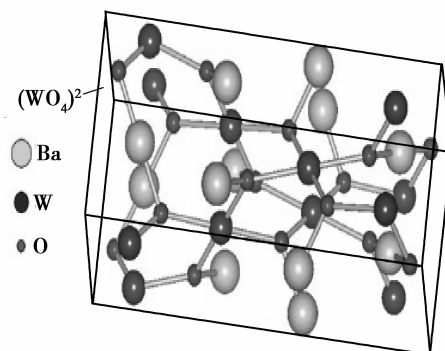


图 1 钨酸钡晶体结构

收稿日期:2012-03-31;修回日期:2012-04-10.

\* 基金项目:重庆工商大学学生科技创新基金项目(113026).

作者简介:田文斌(1990-),男,陕西铜川人,从事电子结构研究.

## 1 计算模型和方法

### 1.1 理论模型

BaWO<sub>4</sub> 晶体属于白钨矿结构,其空间群为 C<sub>4h</sub><sup>6</sup>(I41/a),在原胞中有两个分子单元。晶格常数为  $a = b = 5.61 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.71 \text{ \AA}$ ,空间群为 I41/a<sup>[9]</sup>。Ba<sup>2+</sup> 和 W<sup>6+</sup> 为 S<sub>4</sub> 点对称, Ba<sup>2+</sup> 位于 O<sup>2-</sup> 构成的八重协同坐标上,两者组成一个由瘦长且压缩的四面体构成的八面体, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 组成一个沿 S<sub>4</sub> 轴向轻微的被压缩的近似规则的四面体。氧位置只有轻微的点对称性,从而晶体有一个反演中心。计算中 BaWO<sub>4</sub> 超晶胞包含 4 个 Ba、4 个 W 和 8 个氧原子。

### 1.2 计算方法

计算基于密度泛函理论(DFT, Density Functional Theory)的第一性原理方法,采用 Materials Studio 4.3 计算软件包中的 CASTEP 模块完成。计算时体系中各原子核与内层电子对外层电子之间的库仑吸引势采用超软赝势(ultrasoft pseudo-potential)表示,电子间交换关联函数选取广义梯度近似(GGA, general gradient approximation)中的 PBW 函数形式,赝势波函数由平面波展开,平面波切段动能为  $E_{\text{cut}} = 340 \text{ eV}$ ,自洽迭代过程总能量收敛设为  $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , k - 点设定为  $5 \times 5 \times 6$ 。计算只考虑 O2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>, Ba5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 和 W 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>4</sup>6s<sup>2</sup>壳层上的电子,计算先对晶体进行几何优化,然后计算能带结构、态密度(DOS)。

## 2 计算结果及讨论

### 2.1 钨酸钡晶体的几何优化和电子布居数

晶胞结构经过优化后,得到体系最稳定状态时的钨酸钡晶体晶格常数为  $a = b = 5.6034 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.6990 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 111.985^\circ$ ,  $\gamma = 89.999^\circ$ ,各原子的分数坐标见表 1。几何优化后,晶胞体积小于实验值,这是因为 CASTEP 软件计算的晶胞为 OK 时的结构。而实验结果为室温下的晶胞结构。通过计算布居键可知道钨酸钡晶体中成键状态。表 2 列出了钨酸钡晶体中键布居数,分析可知 O - O 键键能较小,结合非常弱,几乎可以忽略。BaO<sub>6</sub> 八面体和 WO<sub>4</sub> 四面体中, O 与 Ba 键长较大,键能较小,表现出明显的离子键特性。W - O 键键长最短,表现出较强的共价键特性(表 2)。

表 1 钨酸钡晶体中各原子的分数坐标

离子	x	y	z
Ba <sup>2+</sup>	0	0	0.5
W <sup>6+</sup>	0	0	0
O <sup>2-</sup>	0.233 2	0.122 7	0.078 1

表 2 BaWO<sub>4</sub> 中的键布居

原子键	键布居	键长/Å
O - W	0.58	1.812 6
O - Ba	-0.31	2.784 74
O - Ba	-0.29	2.826 17
O - O	-0.01	2.934 44

### 2.2 钨酸钡晶体的能带结构与态密度分析

图 2 给出了能带结构的计算结果,费米能级被选在能量零点,白钨矿结构的 BaWO<sub>4</sub> 的能带结构较为平坦,这表现出离子化合物的特征,同时分析可知,半导体的价带能量的最大值和导带能量的最小值均在布里渊区的 G 点,属于直接带隙半导体,带隙为 4.5 eV,这一数值比 Mohit Tyagi 等人采用全势线性缀加平面波计

算的带隙值要大,但实验值 4.9 eV 要小<sup>[18]</sup>。

图 3(a)给出了 BaWO<sub>4</sub> 的总态密度,图 3(b)给出了 BaWO<sub>4</sub> 的分态密度分析结果,由图 3(a)可知钨酸钡晶体导带和价带的中向上自旋和向下自旋电子态密度关于零点对称,因此不具有磁性。对照图 3(b)可知价带主要由 7 个子带构成,导带主要由两个子带构成。低价带部分主要由 O2p、W5p 态构成,费米能附近的价带部主要由 O2p、W5p 和 Ba5p 电子构成,但是 Ba5p 电子贡献相对较小。由于 W 离子为 +6 价,其电子组态为 W 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>0</sup>,相应的 Ba 离子的电子组态为 Ba5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>6s<sup>0</sup>,W 5d 轨道为

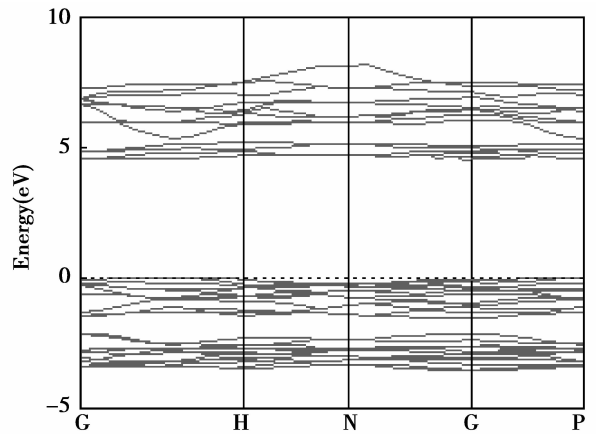


图 2 BaWO<sub>4</sub> 电子能带结构

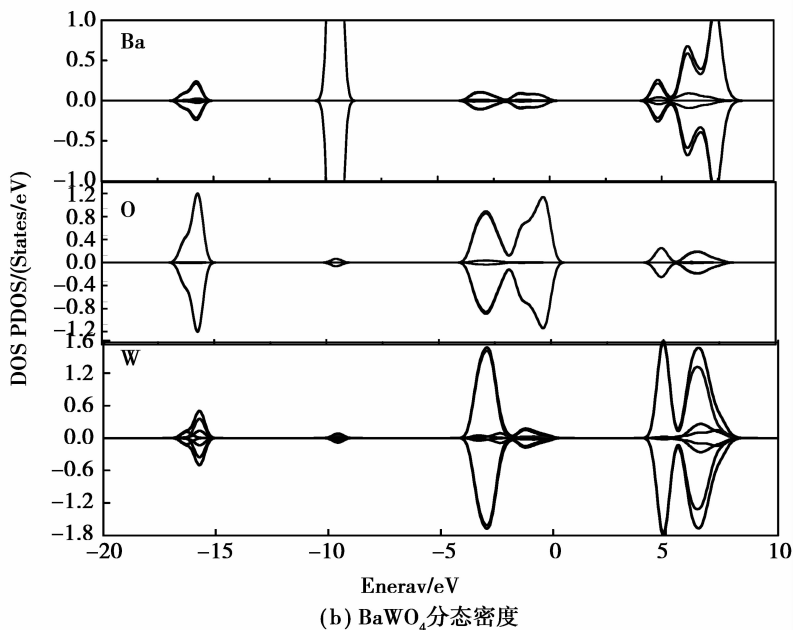
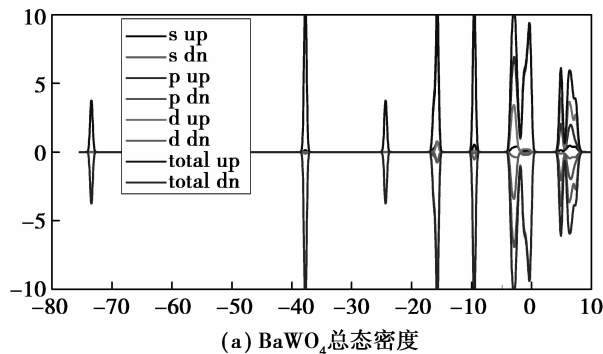


图 3 BaWO<sub>4</sub> 的密度

深能级,因此费米能级处的价带主要由 O2p、W5p 和 Ba5p 电子构成,这与计算所得电子态密度结果相符,导带主要由 W 的 4d 电子构成。在白钨矿结构中一个 W<sup>6+</sup> 离子被 4 个 O<sup>2-</sup> 包围,形成一个近似正四面体。由晶体场理论和分子轨道理论,结合计算得到的态密度图,可进一步分析钨酸钡晶体的电子能带结构。根据晶体场理论,过渡元素价电子层的 5 个简并的 d 轨道将在不同的对称性的配位体静电场的作用下产生分裂。

W5d 轨道在四面体的作用下分裂为  $e(d_{x^2-y^2}, d_z^2)$  和  $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$  两部分,根据分子轨道理论,配体的  $\sigma$  轨道和  $\pi$  轨道将根据特征标表组成相应的 SLAC 轨道或者群轨道,再与中心轨道组合成属于一定不可约表示的分子轨道,在四面体晶体场中,每个配体 O 提供  $\sigma$  轨道和  $\pi$  轨道,与中心原子 W5d 形成成键  $\sigma$  轨道、反键  $\sigma^*$  轨道和成键  $\pi$  轨道、反键  $\pi^*$ ,因此导带底部由 W5d 态和 O2p 态构成。

### 3 结 论

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,优化了晶胞的几何结构,计算了白钨矿结构的 BaWO<sub>4</sub> 基态的能带结构和电子结构。研究发现, BaWO<sub>4</sub> 为直接带隙结构,带隙宽度为 4.5 eV,费米面处的价带主要由 W5p 和 O2p 态上电子构成,导带主要是 W5d 和 O2p。根据晶体场理论和分子轨道理论分析了钨酸钡晶体的分子轨道成键,其结果与计算得到的态密度图能较好吻合。

#### 参考文献:

- [1] SLOBODY N S, KATERYNA V T, IVAN V. Ogorodnyk K<sub>2</sub>M<sub>2</sub>III, Novel Members of the Lagbeinite-Related Family: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties [J]. Inorg Chem, 2012, 51(3):1380-1385
- [2] CHEN X H, LI P, ZHANG X Y, et al. Eye-safe Raman laser at 1532 nm with BaWO<sub>4</sub> crystal [J]. Laser Physics, 2011, 21(12):2040-2044
- [3] SHI C S, WEI Y G, YANG X Y, et al. Spectral properties and thermoluminescence of PoWO<sub>4</sub> crystals annealed in different atmospheres [J]. Chem. Phys. Lett., 2000, 28(9):1-4
- [4] QU W M, MEYER J U, HAEUSLER A. Thick-film humidity sensor based on MnWO<sub>4</sub> semiconductive metal oxide Preparation and characterization of the humidity sensor [J]. Technisches Messen, 1996, 63(2):63-71
- [5] RAMAKRISHNAN K S, AHARON G. The sonochemical synthesis and characterization of Cu(1-x)Ni(x)WO<sub>4</sub> nanoparticles/nanorods and their application in electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Nanotechnology, 2009, 20(10):1050-1056
- [6] BASIEV T T, SOBOL A A, VORONKO Y K. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers [J]. Opt. Mater., 2000, 15(3):205-216
- [7] CERNY P, ZVEREV P G, JELINKOVA H, et al. Efficient Raman shifting of picosecond pulses using BaWO<sub>4</sub> crystal [J]. Opt. Commun., 2000, 17(1):397-404
- [8] BASIEV T T, SOBOL A A, VORONKO Y K. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers [J]. Opt Mater, 2000, 15(3):205-216
- [9] SHI H T, QI L M, MA J M. Polymer-directed synthesis of penniform BaWO<sub>4</sub> nanostructures in reverse micelles [J]. JACS, 2003, 12(12):3450-3453
- [10] XIE B, WU Y, JIANG Y. Shape-controlled synthesis of BaWO<sub>4</sub> crystals under different surfactants [J]. J Cryst Growth, 2002, 23(1):283-286
- [11] YUYA O, IMAI H. Room-temperature aqueous synthesis of highly luminescent BaWO<sub>4</sub>-polymer nanohybrids and their spontaneous conversion to hexagonal WO<sub>3</sub> nanosheets [J]. Adv. Mater., 2006, 18(14):1807-1815
- [12] ZHANG C, SHEN E H, WANG E B. One-step solvothermal synthesis of high ordered BaWO<sub>4</sub> and BaMoO<sub>4</sub> nanostructures [J]. 2006, 96(2):240-243
- [13] LUO Z J, LI H M, XIA J X. Controlled synthesis of different morphologies of BaWO<sub>4</sub> crystals via a surfactant-assisted method [J]. J Cryst Growth, 2007, 30(2):523-529
- [14] VENUGOPALAN N P, MAHADEVAN V P, VINODKUMARA R, et al. Influence of europium oxide doping on the structural and

optical properties of pulsed laser ablated barium tungstate thin films [J]. *J Alloys Compd*, 2011, (50): 2745-2752

- [15] MA L, SUN Y Z, GAO P, et al. Controlled synthesis and photoluminescence properties of hierarchical  $\text{BaXO}_4$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) nanostructures at room temperature [J]. *Mater Lett*, 2010, 64(1): 1235-1237
- [16] ZHANG H Y, LIU T Y, ZHANG Q R, et al. First-principles study on electronic structures and color centers in  $\text{BaWO}_4$  crystal with barium vacancy [J]. *Physical B*, 2009, 44: 1538-1543
- [17] 应杏娟, 杨齐. 钨酸钡晶体本征点缺陷的模拟计算 [J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(2): 520-523
- [18] MOHIT T N, SINGH S G, CHAUHAN A K, GADKARI S C. First principles calculation of optical properties of  $\text{BaWO}_4$ : A study by full potential method [J]. *Physical B*, 2010, 45: 4530-4535

## Research on the First Principle of Electronic Structure of Barium Tungstate

**TIAN Wen-bin, ZHANG Cui-ling**

(School of Computer Science and Information Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

**Abstract:** Through general gradient approximate plane wave ultra-soft pseudopotential technology under the framework of density functional theory, geometric structure of unit space is optimized, The energy band structure and electronic structure of the basic state of  $\text{BaWO}_4$  of Tungstate mineral structure are calculated, the research shows that  $\text{BaWO}_4$  has direct bandgap structure and its bandgap width is 4.5 eV, that the valence band at Fermi surface is mainly composed of electrons on W5p and O2p state and that conduction band chiefly consists of W5d and O2p. According to crystalline field theory and molecular orbit theory, molecular orbit bonding of the crystal of Barium Tungstate is analyzed, the calculated results of which are better fitting for the state density pattern.

**Key words:** Barium Tungstate of Tungstate mineral structure; the first principle; electronic structure; crystalline field theory and molecular orbit theory

责任编辑: 田 静