

Ru 掺杂 Zr 基二元氧化物的第一性原理研究

王 鑫¹, 王 欣^{1,2}, 尹倩倩¹, 吴 波¹, 林 玮², 唐 电^{1,2}

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108;

2. 福州大学 材料研究所, 福州 350108)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的投影缀加平面波方法和广义梯度近似计算了萤石相 ZrO_2 及掺杂 Ru 形成的复合氧化物的晶体结构、电子结构、内聚能以及 Bader 电荷。结果表明: 萤石相 ZrO_2 和 RuO_2 的点阵参数与文献报道的数值基本相符。萤石相 ZrO_2 中掺入 Ru 后, 体系的晶胞形状发生微小变形且晶胞体积减小; 体系由直接带隙半导体转变为间接带隙半导体, 带隙从 3.06 eV 减小至 1.03 eV。对比 Ru 掺杂前后 ZrO_2 的内聚能、态密度和 Bader 电荷变化发现, Ru 掺杂后体系的离子性增强, 共价性减弱。

关键词: $(\text{Ru}_{0.125}, \text{Zr}_{0.875})\text{O}_2$; 第一性原理计算; 内聚能; Bader 电荷布居

中图法分类号: TG174.4

文献标志码: A

First-principles study of Zr-based binary oxide doped with Ru

WANG Xin¹, WANG Xin^{1,2}, YIN Qian-qian¹, WU Bo¹, LIN Wei², TANG Dian^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Institute of Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The crystal structures, electronic structures, cohesive energies, and the Bader charges of fluorite ZrO_2 and Ru-doped ZrO_2 composite oxide were investigated by using projector augmented wave method and the generalized gradient approximation based on density functional theory. The results show that the calculated equilibrium lattice parameters of cubic ZrO_2 and RuO_2 are in good agreement with the available literatures. By adding Ru into fluorite ZrO_2 , the cell shape changes slightly and cell volume is reduced, the system changes from direct-band-gap semiconductor to indirect-band-gap semiconductor, and the forbidden gap width is reduced from 3.6 eV to 1.03 eV. Comparing the changes of cohesive energy, density of states and Bader charges of ZrO_2 before and after doping shows that the ionic character is enhanced and the covalent character is weakened by adding Ru into fluorite ZrO_2 .

Key words: $(\text{Ru}_{0.125}, \text{Zr}_{0.875})\text{O}_2$; first-principles calculation; cohesive energy; Bader population

作为重要的电催化材料, RuO_2 和 IrO_2 等近年来成为研究热点^[1-2]。含 Ru/Ir 的多元氧化物被覆钛阳极具有良好的导电性、电催化活性和耐蚀性能, 在电化学工业和能源工业有着很好的推广前景^[3]。钛阳极的多元涂层中最常见的是以钌和铱为中心原子, 其中 RuO_2 的综合性能最佳。但其价格较高, 适合作为活性组元, 而采用非贵金属氧化物作为载体组元实现了商业化的目的

^[4]。为此, 人们发现采用 TiO_2 、 SnO_2 和 ZrO_2 等氧化物作为载体组元, 这不仅可以降低成本, 而且组元间产生的协同作用可使钛阳极的综合性能得到提高。

ZrO_2 属于惰性氧化物, 向其中加入 Ru 后会产生晶体结构、电子结构、离子间的相互作用等变化, 采用实验方法对它们进行研究有一定的困难。而基于密度泛函理论的第一性原理计算和模拟方法能克服实验

上的局限性^[5]。研究表明,在 ZrO_2 中添加 Ru, 取代了 Zr 离子, 可以显著改善电极性能^[6-7]。 ZrO_2 - RuO_2 二元氧化物的研究备受关注^[6, 8-11]。朱君秋等^[6]引入第一性原理和热力学模型相结合的方法分析了 RuO_2 - ZrO_2 固溶体的相分解机理。何云南等^[11]采用热分解法制备的 Ru-Zr 氧化物中, Zr 基氧化物中出现了非晶相。BOSE 等^[12]通过化学沉淀法得出当 Ru 掺杂量大于 9% 时会有萤石相结构出现。然而, 关于加入 Ru 对导电性能提高的机理尚未见深入的研究报道。

为此, 本文作者拟引入基于密度泛函理论的第一性原理方法和超晶胞模型, 尝试对 ZrO_2 萤石相中掺杂 Ru 前后的晶体结构、电子结构和 Bader 电荷布居进行计算, 分析 Ru 掺杂 ZrO_2 后的萤石相固溶体($\text{Ru}_{0.125}$, $\text{Zr}_{0.875}$) O_2 的晶体结构和电子结构特点, 讨论 Ru 掺入对 ZrO_2 导电性能影响的内在原因。

1 计算方法

在本计算中, 以萤石结构(CaF_2)为原型, 空间群为 $225 (Fm\bar{3}m, O_h^5)$ 。通过在构建的 ZrO_2 的 $2 \times 1 \times 1$ 超胞中用一个 Ru 原子替换其中的一个 Zr 原子来获得 Ru 掺杂 ZrO_2 的结构模型(见图 1), 记为($\text{Ru}_{0.125}$, $\text{Zr}_{0.875}$) O_2 , 相应的掺杂比例为 12.5%。在此, 所有计算均是基于 VASP 软件包^[13]完成。在求解 Schrödinger 方程时, Zr、Ru 和 O 交换关联势选用广义梯度近似(GGA-PBE^[14]), 波函数通过平面波基组来展开, 计算中考虑的价电子构型分别是 Zr 4d5s5p, Ru 4d5s, O 2s2p。经过测试, 本研究中采用 $6 \times 6 \times 6$ Monkhorst-Pack 特殊点对布里渊区进行求和, 平面波截断能取值为 520 eV。计算都在实空间中进行并采用

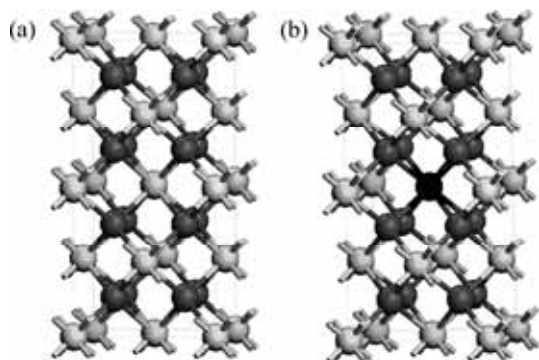


图1 计算结构模型

Fig. 1 Structural models for calculation (Light gray atom is Zr, dark gray atom is O, black atom is Ru): (a) ZrO_2 ; (b) ($\text{Ru}_{0.125}$, $\text{Zr}_{0.875}$) O_2

Blöchl 修正的四面体方法^[15]来精确计算系统总能。采用周期性边界条件并认为 Ru 在萤石相 ZrO_2 晶格中不同位置掺杂对计算结果没有影响。体系总能量的收敛精度为 2×10^{-5} eV/atom, 每个原子上的力小于 0.01 GPa。通过几何结构优化获得了体系的 $E-V$ 曲线, 并利用三阶 Birch Murnaghan 状态方程式^[16]对掺杂前后体系的体积和总能关系曲线进行拟合, 获得平衡状态下折合的晶胞参数, 并计算体系的电子结构和 Bader 电荷。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 2 所示为通过计算获得的萤石 ZrO_2 和 Ru 掺杂 ZrO_2 的超胞体积与体系总能之间的关系曲线。表 1 列出了经三阶 Birch Murnaghan 状态方程式^[16]拟合后的点阵常数和文献中的相关数据。对比文献[6, 17-20]的计算结果, 本计算中的相对误差较小, 尤其是计算得到的 ZrO_2 晶胞参数和实验数据 5.090 nm^[21]相对误

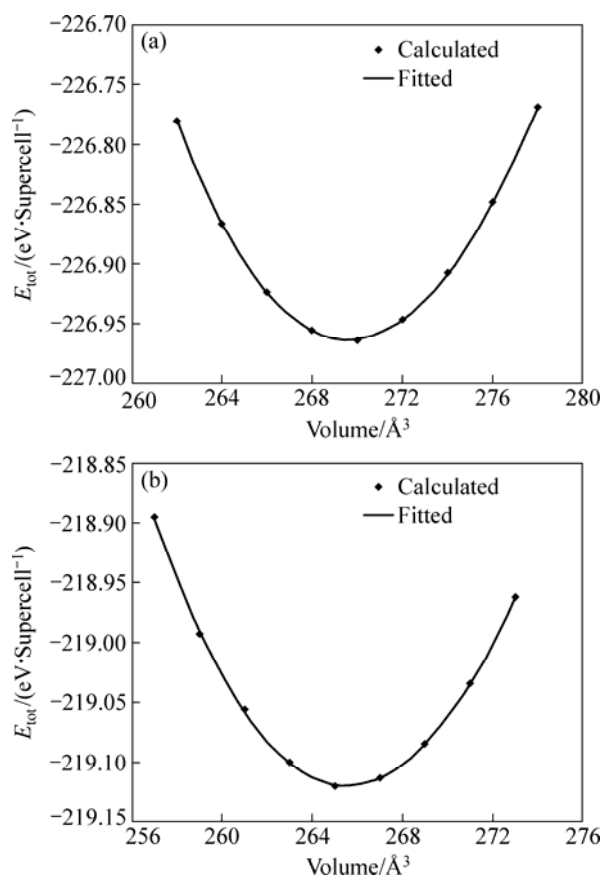


图2 超晶胞的总能量与超胞体积关系曲线

Fig. 2 Total energy as function of volume for supercell: (a) ZrO_2 ; (b) ($\text{Ru}_{0.125}$, $\text{Zr}_{0.875}$) O_2

差只有 0.727%。而萤石相 RuO_2 虽然没有实验的晶胞参数可以比较, 但通过同其他模拟方法计算结果^[6, 19-20]的相对误差较小($\leq 2\%$)。可见, 本计算中采用 GGA 的计算方法是可行的。

从表 1 结构优化后的数据可以看出, Ru 掺杂 ZrO_2 后晶胞参数和晶胞体积较掺杂前略有收缩和变形。这种现象的出现主要是由于 Ru^{4+} 的离子半径($0.062\text{ nm}^{[12]}$)比 Zr^{4+} 的离子半径($0.084\text{ nm}^{[12]}$)小, 形成的 Ru—O 键长小于 Zr—O 键长; 且 Ru 离子取代 Zr 离子后的 $(\text{Ru}_{0.125}, \text{Zr}_{0.875})\text{O}_2$ 晶胞结构的对称性遭到一定程度的破坏。

表 1 研究体系的基态晶胞参数和体积

Table 1 Ground state structural parameters and volume of studied systems

Material	Calculation method	Cell parameter/nm	Volume/ $(\text{\AA}^3 \cdot \text{formula}^{-1})$	Ref.
ZrO_2	GGA	5.127	33.699	Present study
	LDA	5.065	32.485	[6]
	PP	5.035	31.911	[17]
	LDA	5.080	32.770	[18]
RuO_2	GGA	4.830	28.168	Present study
	LDA	4.761	26.973	[6]
	LDA	4.741	26.641	[19]
	LDA	4.806	27.752	[20]
$(\text{Ru}_{0.125}, \text{Zr}_{0.875})\text{O}_2$	GGA	5.099, 5.103, 5.103	33.191	Present study

2.2 能带结构和态密度

图 3 所示为 ZrO_2 和 $(\text{Ru}_{0.125}, \text{Zr}_{0.875})\text{O}_2$ 超晶胞结构沿着布里渊区高对称方向的能带结构图。将费米能级 E_F 选在价带顶^[22]。由图 3(a)可知, ZrO_2 导带的最低点和价带的最高点均在布里渊区的中心 $\Gamma(0\ 0\ 0)$ 处, 属直接带隙半导体。而 KRÁLIK 等^[17]用基于平面波赝势方法的 LDA 交换关联势计算得到萤石相 ZrO_2 为间接带隙半导体。曹红红等^[23]认为晶体是直接带隙还是间接带隙对晶体结构初始值很敏感。在此, 能带计算所得的带隙为 3.06 eV , 与 JOMARD 等^[18]用 VASP 软件包的 LDA 赝势方法计算结果(3.07 eV)很吻合, 与 MEDVADEVA 等^[24]采用 LDA 赝势方法的计算值 3.22 eV 相对误差为 4.21% , 但与 MEDVADEVA 等^[24]用 GW 方法计算结果 5.53 eV 相差较大, 这是由于 GW 方法是目前能比较准确预测带隙的一种方法。本文作

者计算的带隙明显小于实验值 $6.1\text{ eV}^{[25]}$ 。原因在于采用密度泛函理论的模拟计算中, 对体系的激发态考虑不足, 这使得导带电子态能量的模拟值通常比实验值小, 从而导致带隙偏小。但计算结果的相对值非常准确, 并不影响对电子结构的理论分析^[26-27]。

由图 3(a)可知, 能带色散关系图沿 $\Gamma-X$ 、 $\Gamma-L$ 布里渊区方向价带顶和导带底均为二重简并, 而沿着 $\Gamma-K$ 方向呈三重简并。离开 Γ 点时简并度消失。图 3 (b)所示为 Ru 掺杂 ZrO_2 超晶胞结构沿着布里渊区高对称方向的能带结构图。Ru 的掺入导致 ZrO_2 能带结构有了明显的变化, 导带底和价带顶附近的简并度消失。掺杂后 ZrO_2 由直接带隙变成间接带隙, 导带底和价带顶分别位于布里渊区的 X 和 L 点, 在价带和导带之间引入了杂质能级, 导致导带下移, 禁带宽度明显减小, 对应的禁带宽度为 1.033 eV 。

图 4(a)所示为 ZrO_2 的态密度(DOS)图和分态密度(PDOS)图。可以看出, ZrO_2 的价带由两部分构成。费米能级以下 $15.3\sim 18.2\text{ eV}$ 处主要由 O $2s$ 轨道电子占据, 同时此处的电子态密度还有还夹杂着极少量 Zr

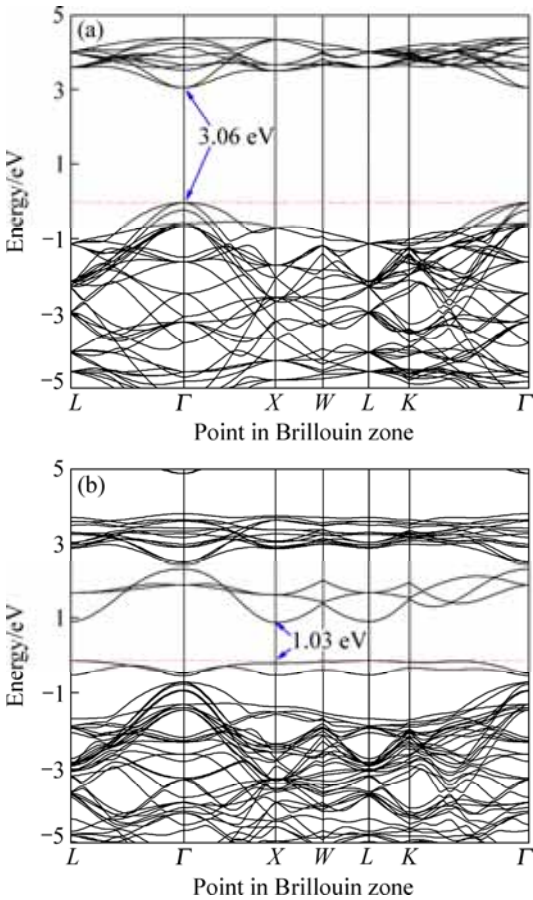


图 3 ZrO_2 和 $(\text{Ru}_{0.125}, \text{Zr}_{0.875})\text{O}_2$ 能带结构局部图
Fig. 3 Part of energy band structures of ZrO_2 (a) and $(\text{Ru}_{0.125}, \text{Zr}_{0.875})\text{O}_2$ (b)

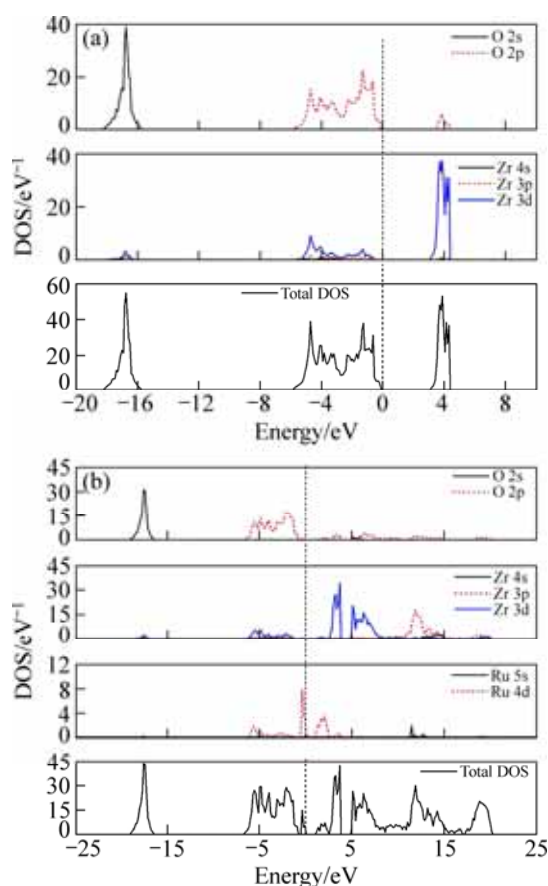


图4 ZrO₂和(Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂态密度和分态密度图

Fig. 4 Total DOS and PDOS of ZrO₂ (a) and (Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂ (b)

4d和Zr 5p轨道电子的贡献,它属深能级处的内层轨道相互作用,对费米能级处的电子行为的影响可以忽略;上价带-6.0~0 eV能量处由O 2p和Zr 4d轨道电子占据,但主要是O 2p的贡献,两者之间具有较明显的共振,说明O 2p和Zr 4d之间形成了s-d杂化。而导带由O 2p和Zr 4d轨道电子占据,Zr 4d轨道的贡献较大,Zr 4d和O 2p共振相对较弱,杂化作用也就相对较弱,在导带处O 2s、Zr 5p和Zr 5s轨道电子的作用几乎为零。

图4(b)所示为Ru掺杂ZrO₂的态密度(DOS)图和分态密度(PDOS)图。图中沿着垂直方向的虚线代表费米能级位置。由图可以看到,Ru的引入使下价带和导带都不同程度地宽化,下价带主要由O 2s轨道电子组成,其中还有极少量Zr 5p和Zr 4d的贡献,而Ru 5s和Ru 4d轨道电子的贡献几乎为零。下价带的带宽基本未发生变化,但其位置却发生了变化,向着背离费米能级的方向偏移了0.7 eV。Ru掺杂后导带分裂成两部分,下导带所处位置在1.033~3.785 eV处,主要由Zr 4d电子组成,并且含有少量O 2p和Ru 4d电子的

贡献,由于Ru 4d电子的作用使下导带底出现了一个小肩峰。上导带所处位置为5~20.3 eV处,主要由Zr 4d和Zr 5p轨道电子组成。

2.3 内聚能

内聚能是指将0 K和 1.01×10^5 Pa的固体拆成基态原子所需的能量^[28-29]。可由下式给出:

$$E_{\text{coh}} = -(E_{(\text{Ru}_x, \text{Zr}_{1-x})\text{O}_2} - xE_{\text{Ru}} - (1-x)E_{\text{Zr}} - 16E_{\text{O}})/8 \quad (1)$$

式中: $E_{(\text{Ru}_x, \text{Zr}_{1-x})\text{O}_2}$ 代表Ru掺杂后超晶胞结构的总能, E_{Zr} 、 E_{Ru} 和 E_{O} 分别代表Zr、Ru和O原子的基态能量。为了获得较为准确的内聚能,本文作者在计算原子基态总能和晶体总能时选取了相同的收敛精度。原子的基态能量通过将原子置入一个边长足够大的立方晶格内来获得。对Zr、Ru和O原子选取的立方晶格的边长分别为17、16和8 Å。通过计算得到了基态氧原子的能量为-433.907 eV,与文献[30]计算值-429.59 eV相对误差只有1%。表2给出了ZrO₂、RuO₂和(Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂的内聚能。通过第一性原理计算得到3种物质的内聚能由小到大顺序为 $E_{\text{coh}, \text{RuO}_2}$ 、 $E_{\text{coh}, (\text{Ru}_{0.125}, \text{Zr}_{0.875})\text{O}_2}$ 、 $E_{\text{coh}, \text{ZrO}_2}$;而内聚能可以表征金属原子-氧原子之间化学键的强度,内聚能越大则键越强,即在真空中将物质拆成单个原子所需的能量越高。可见萤石结构中Zr—O键要强于Ru—O键。

表2 ZrO₂、RuO₂和(Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂的内聚能

Table 2 Cohesive energies of ZrO₂, RuO₂, and (Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂ at ground state

Species	ZrO ₂	RuO ₂	(Ru _{0.125} , Zr _{0.875})O ₂
$E_{\text{coh}}/(\text{eV} \cdot \text{formula}^{-1})$	23.031	16.131	22.026

2.4 Bader 电荷布居

Bader 电荷布居是根据电荷零通量面^[31]分割的,在零通量面处电荷密度达最小值,它被认为是最理想、最天然的电荷布居计算方法。通常认为Bader方法较其他基于波函数的方法具有一定的优越性。Bader 电荷布居理论表明晶体中的电子为晶体中的原子所共有,而晶体中的间隙区域和原子之间的键布居均为零^[32]。表3所列为萤石相ZrO₂和(Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂晶体的原子电荷布居分布。

对ZrO₂而言,O呈氧化态,它的负电荷数为-1.149,Zr呈还原态,它的正电荷数为+2.298,由DOS和PDOS分析可知,在费米能级附近,Zr 4d电子和O 2p电子存在一定的共振,使得Zr原子的外层电子转

表 3 ZrO₂ 和(Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂ 晶体中的 Bader 电荷

Table 3 Bader charges in ZrO₂ and (Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂ crystal

Material	Atom	Total Bader charge	Net charge number
ZrO ₂	Zr	1.702	2.298
	O	7.149	-1.149
(Ru _{0.125} , Zr _{0.875})O ₂	Zr	1.688	2.312
	O	7.104	-1.104
	Ru	6.516	1.484

移到 O 原子的周围,导致 Zr 因失去电子呈还原态,O 因得到电子呈氧化态。由态密度图可见由于存在着一定的杂化,所以 Zr—O 之间具有一定的共价性。从 Zr、O 原子的 Bader 净电荷数可以看出萤石相 ZrO₂ 具有很强的离子性,这与文献[21, 33]的研究结果吻合。由表 3 还可以看到,掺杂后 Zr 和 O 的净电荷绝对数值与 Bader 电荷均减小,但锆与氧的净 Bader 电荷比却增大了,可见 Zr—O 之间的离子性得到增强,这一点也可从掺杂前后的态密度图可以看出:掺杂后 Zr 4d 电子和 O 2p 电子的杂化减弱,Zr—O 离子性增强,而 Ru 与 O 的杂化较弱,不足以引起体系离子性的减弱,所以 Ru 掺杂 ZrO₂ 后体系的离子性得到增强。

3 结论

- 1) Ru 掺杂 ZrO₂ 后较掺杂前晶胞体积略有收缩,晶胞形状略有变化变形,离子半径小的 Ru 取代离子半径大的 Zr,形成的 Ru—O 键长也相应缩短。
- 2) 采用 GGA 赝势方法计算得到萤石相 ZrO₂ 的带隙为 3.06 eV。Ru 的掺入使 ZrO₂ 由直接带隙变为间接带隙,掺杂后出现了杂质能级使导带下移,带隙为 1.03 eV。
- 3) 对掺杂前后的电子结构和 Bader 电荷布居分析可知,ZrO₂ 和(Ru_{0.125}, Zr_{0.875})O₂ 具有离子键和共价键混合键性,掺杂后离子键变强,共价键减弱。

REFERENCES

[1] 陈永毅,王 欣,邵艳群,唐 电. Ru-Ti 和 Ir-Ta 不同组合涂层钛阳极的组织形貌[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 689-695.
CHEN Yong-yi, WANG Xin, SHAO Yan-qun, TANG Dian. Structure and morphology of titanium anode coating with different combinations from Ru-Ti and Ir-Ta[J]. The Chinese

Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(4): 689-695.
[2] 白少金,魏宗平,王 欣,邵艳群,唐 电. 添加纳米 IrO₂ 的新型涂层 IrO₂-Ta₂O₅ 钛阳极的制备与性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 669-674.
BAI Shao-jin, WEI Zong-ping, WANG Xin, SHAO Yan-qun, TANG Dian. Preparation and performance of novel IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode with embedded nanoscale IrO₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 669-674.
[3] GALIZZIOLO D, TANTARDINI F, TRASATTI S. Ruthenium dioxide: A new electrode material. II: Non-stoichiometry and energetics of electrode reactions in acid solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1975, 5(3): 203-214.
[4] 朱君秋,路恒达,王 欣,张 腾,邵艳群,唐 电. 成分对比对 RuO₂-Ta₂O₅ 二元氧化物电容性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(3): 555-559.
ZHU Jun-qiu, LU Heng-da, WANG Xin, ZHANG Teng, SHAO Yan-qun, TANG Dian. Effect of composition on the structure and capacitive performance of Ti/RuO₂-Ta₂O₅ electrodes[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(3): 555-559.
[5] 孙 博,刘绍军,段素琴,祝文军. Fe 的结构与物性及其压力效应的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2007, 56(3): 1598-1602.
SUN Bo, LIU Shao-jun, DUAN Su-qin, ZHU Wen-jun. First-principles calculations of structures, properties and high pressures effects of Fe[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(3): 1598-1602.
[6] ZHU Jun-qiu, WANG Xin, YI Zhong-hua, TANG Zhong-zhi, WU Bo, TANG Dian, LIN Wei. Stability of solid-solution phase and the nature of phase separation in Ru-Zr-O ternary oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(49): 25832-25839.
[7] CAMARA O R, TRASATTI S. Surface electrochemical properties of Ti/(RuO₂+ZrO₂) electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(3): 419-427.
[8] 路恒达,王 欣,朱君秋,林 玮,唐 电. RuO₂-ZrO₂ 二元氧化物电活性的 EIS 分析[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2013, 41(5): 928-933.
LU Heng-da, WANG Xin, ZHU Jun-qiu, LIN Wei, TANG Dian. EIS analysis of capacitive properties for RuO₂-ZrO₂ binary oxides[J]. Journal of Fuzhou University: Natural Science Edition, 2013, 41(5): 928-933.
[9] WEI Huang-zhao, YAN Xiao-xiao, HE Song-bo, SUN Cheng-lin. Catalytic wet air oxidation of pentachlorophenol over Ru/ZrO₂ and Ru/ZrSiO₂ catalysts[J]. Catalysis Today, 2013, 201: 49-56.
[10] 何建福,黄美玲,邵艳群,张淳恺,唐 电. Ti/Ru_xZr_(1-x)O₂ 二元氧化物涂层钛阳极电催化活性[J]. 金属热处理, 2012, 37(9): 12-15.
HE Jian-fu, HUANG Mei-ling, SHAO Yan-qun, ZHANG Chun-kai, TANG Dian. Electrocatalytic activity of Ti/Ru_xZr_(1-x)O₂ oxide coating on titanium anode[J]. Heat

- Treatment of Metals, 2012, 37(9): 12–15.
- [11] HE Yun-nan, ZHU Jun-qi, ZHANG Teng, WANG Xin, TANG Dian. Effects of composition on the structure and capacitive properties of $\text{Ti}/(\text{ZrO}_2)_x(\text{RuO}_2)_{1-x}$ electrodes[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2013, 32(2): 231–235.
- [12] BOSE A C, RAMAMOORTHY R, RAMMASAMY S N. Synthesis and characterization of nanocrystalline RuO_2 - ZrO_2 [J]. Materials Transactions, 2001, 42(8): 1667–1671.
- [13] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [14] PERDEW J P, BURKE K, EMZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [15] BLÖCHL P E, JEPSEN O, ANDERSEN O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1994, 49(23): 16223–16233.
- [16] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals[J]. Physical Review, 1947, 71(11): 809–824.
- [17] KRÁLIK B, CHANG E K, LOUIE S G. Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia[J]. Physical Review B, 1998, 57(12): 7027–7036.
- [18] JOMARD G, PETIT T, PASTUREL A. First-principles calculations to describe zirconia pseudopolymorphs[J]. Physical Review B, 1999, 59(6): 4044–4052.
- [19] TSE J S, KLUG D D, LI Z Q. Elastic properties of potential superhard phases of RuO_2 [J]. Physical Review B, 2000, 61(15): 10029–10034.
- [20] MEHTOUGUI N, RACHED D, KHENATA R, RACHED H, RABAH M, OMRAN S B. Structural, electronic and mechanical properties of RuO_2 from first-principles calculations[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2012, 15(4): 331–339.
- [21] ALDEBERT P, TRAVERSE J P. Structure and ionic mobility of Zirconia at high temperature[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1985, 68(1): 34–40.
- [22] 赵慧芳, 曹全喜, 李建涛. N, Ga 共掺杂实现 p 型 ZnO 的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2008, 57(9): 5828–5832.
- ZHAO Hui-fang, CAO Quan-xi, LI Jian-tao. First-principle study of N, Ga codoped p-type ZnO [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(9): 5828–5832.
- [23] 曹红红, 黄海波. 对锐钛矿相 TiO_2 的第一原理计算[J]. 北京航空航天大学学报, 2005, 31(2): 251–254.
- CAO Hong-hong, HUANG Hai-bo. Ab initio calculations of anatase TiO_2 [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2005, 31(2): 251–254.
- [24] MEDVEDEVA J E, FREEMAN A J, GELLER C B, RISHEL D M. Screened-exchange determination of the electronic properties of monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia[J]. Physical Review B, 2007, 76(23): 235115-1–235115-7.
- [25] FRENCH R H, GLASS S J, OHUCHI F S, XU Y N, CHING W Y. Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO_2 [J]. Physical Review B, 1994, 49(8): 5133–5142.
- [26] 张瑞铄, 刘涌, 滕繁, 宋晨路, 韩高荣. 锐钛矿相和金红石相 TiO_2 :Nb 的光电性能研究[J]. 物理学报, 2012, 61(1): 017101-1–017101-1.
- ZHANG Rui-shuo, LIU Yong, TENG Fan, SONG Chen-lu, HAN Gao-rong. Electronic and optical properties of anatase and rutile TiO_2 :Nb[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(1): 017101-1–017101-1.
- [27] PERDEW J P, LEVY M. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities[J]. Physical Review Letters, 1983, 51(20): 1884–1887.
- [28] 陶辉锦, 尹健, 尹志民, 张传福, 李劫, 黄伯云. 金属 Mg 晶格稳定性的第一原理电子结构计算[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2224–2232.
- TAO Hui-jin, YIN Jian, YIN Zhi-min, ZHANG Chuan-fu, LI Jie, HUANG Bai-yun. Calculations of lattice stabilities of elemental Mg from electronic structures in first principles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(12): 2224–2232.
- [29] KITTEL C. Solid state physics[M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976: 55.
- [30] GLASSFORD K M, CHELIKOWSKY J R. Electronic and structural properties of RuO_2 [J]. Physical Review B, 1993, 47(4): 1732–1741.
- [31] BADER R F W. Atoms in molecules: A quantum theory[M]. New York: Oxford University Press, 1990: 14–16.
- [32] LIU Yong-duo, ZHOU Fei, OZOLINS V. Ab initio study of the charge-storage mechanisms in RuO_2 -based electrochemical ultracapacitors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1): 1450–1457.
- [33] MEDVEDEVA N I, ZHUKOV V P, KHODOS M Ya, GUBANOV V A. The electronic structure and cohesive energy of HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , and SnO_2 [J]. Physica Status Solidi (b), 1990, 160(2): 517–527.

(编辑 龙怀中)