

水热合成 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的微观形貌及第一性原理计算李啸虎¹, 张笑妍¹, 王楚瑜^{2,3}, 李卓然¹, 郭晶晶¹, 干 科²

(1. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083; 2. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 3. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049)

摘 要: 采用水热合成钙钛矿 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒, 系统研究不同钛/锆比(Ti/Zr, 摩尔比)对晶体颗粒物相组成、微观形貌和光响应特征的影响规律。当 Ti:Zr 摩尔比为 1:3 和 3:1 时, 颗粒均为六面体形貌; 但在 Ti/Zr 摩尔比为 1 时, 部分颗粒呈星状形貌。采用第一性原理计算, 获得不同超晶胞构型的能带结构和晶格参数, 从理论上阐明了钛/锆比对颗粒形貌变化规律的影响机制, 不同晶体构型诱导的异相成核机制, 以及原子随机排列产生的晶格畸变, 共同导致星状颗粒形貌的形成。随着 Ti 的摩尔比降低, 禁带宽度逐渐增大, 这与实验结果相符。

关键词: 锆钛酸锶; 水热法; 颗粒形貌; 第一性原理

中图分类号: TB44 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2003-13

网络出版时间: 2024-05-22



锆钛酸锶拥有高介电常数、低介电损耗、良好的热稳定性和机械性能, 是一种重要的介电材料^[1]; 同时, 其作为半导体催化材料也具备光裂解水和光降解有机物等领域的应用潜力。目前, 制备 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 粉体的方法主要有: 高温固相法^[2]、溶胶喷雾热解法^[3]、共沉淀法^[4]和水热法, 其中: 高温固相法需要多次研磨, 制备的粉体粒径较大, 均匀性不高, 且能耗大; 共沉淀法制备的粉体需要解决硬团聚的问题, 分散性有待提高; 溶胶-喷雾热解工艺简单, 但其设备操作要求高, 往往需要在高温及真空条件下进行。水热法合成单晶纳米颗粒, 晶粒粒度小, 分布均匀, 且形貌可控, 对制备形貌需精准调控的微/纳米颗粒具有显著的优势。

$\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒作为半导体催化材料, 其禁带较宽、载流子迁移速率不高、光生电子空穴复合率高^[5-6]; 目前, $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的改性方法主要有: 贵金属负载沉积^[7]、半导体复合^[8]以及离子掺杂^[9]等, 其中, 离子掺杂在晶格中的 A (Sr 元素位点) 和 B (Ti 元素位点) 位进行元素取代, 产生的晶格缺陷会抑制光生电子-空穴复合, 同时离子掺杂能够

有效改变电子结构, 缩小禁带宽度, 从而提高催化效率^[10]。研究表明, 通常 A 位元素掺杂对钙钛矿体系催化性能的提升并不明显, 而 B 位掺杂则展现出显著作用; 这是由于基于钛酸锶带隙光激发产生的电子是由 Ti—O 键中的 O^{2-} 提供, 该电子受激发逃逸使 O^{2-} 瞬态转变为 O^{1-} , 而 Ti^{4+} 则瞬态转变为 Ti^{3+} , 由于该过程为瞬态现象, 电子随后立即与空穴复合^[11], 因此, 针对钛酸锶元素掺杂的研究主要集中在 B 位。此外, 针对 Nb、Co、Rh、Fe、Ce 等过渡金属元素掺杂的理论与实验结果表明, 过渡金属 d 轨道电子在 SrTiO_3 的导带中可增加能带, 有利于减小带隙, 促进其对可见光的响应^[12]。Gong 等研究了 Nb⁵⁺ 掺杂 SrTiO_3 的能带结构变化规律, 该体系在 Nb 为 25% (摩尔分数) 时, 由间接带隙转变为直接带隙半导体材料^[13]。常燕研究发现, Rh 掺杂 SrTiO_3 的禁带宽度减小, 且 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}\text{O}_3$ 体系表现为导体性质^[14]。Xie 等采用溶胶凝胶法制备了 Ce^{4+} 掺杂的 SrTiO_3 , Ce^{4+} 可以提供更多的催化活性中心, 使体系能够重复捕获光电子, 抑制光生电子与空穴复合^[15]。

 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒体系中 Ti/Zr 摩尔比

收稿日期: 2023-09-10。 修订日期: 2023-10-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52202074, 52102058); 北京市自然科学基金项目(2214081)。

第一作者: 李啸虎(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张笑妍(1990—), 女, 副教授。

干 科(1988—), 男, 副教授。

Received date: 2023-09-10. Revised date: 2023-10-21.

First author: LI Xiaohu (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 1530211281@qq.com

Correspondent author: ZHANG Xiaoyan (1990—), female, Ph.D., Associate Professor.

GAN Ke (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhangxiaoyan@ustb.edu.cn; jdzganke@163.com

对材料本征特性和综合性能都有着显著的影响；McKnight 等研究了 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 由于八面体倾斜导致的相变，在 $\text{SrZr}_{0.57}\text{Ti}_{0.43}\text{O}_3$ 由正交相 *Pnma* 相变为 *Imma*，在 $\text{SrZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ 继续转变为四方相 *I4/mcm*，最终在 $\text{SrZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ 相变成立方相 *Pm3m*^[16]。Chen 等研究了组分变化对 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 陶瓷烧结性能的影响，Ti/Zr 摩尔比为 0.73/0.27 并在 1450 °C 烧结，获得了相对密度为 98.3% 的致密陶瓷^[17]。Yang 等采用喷雾热解法制备 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 粉末，使用 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 粉体烧结的陶瓷由于晶格组分的不均匀性和应变，衍射峰宽度达到最大，但缺乏从微观形貌和理论计算角度的深入分析^[4]。

本工作采用水热法合成了不同 Ti/Zr 摩尔比的 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒，通过煅烧法去除了水热过程易产生的碳酸铈杂质；系统研究了不同 Ti/Zr 摩尔比 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒的微观形貌、晶体大小、光响应特征，并基于第一性原理计算获得了不同 Ti/Zr 摩尔比 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒的带隙和晶格参数，结合理论计算结果揭示了 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒的微观形貌变化规律，为形貌可调的多组元无机钙钛矿材料制备提供了有价值的理论依据和数据支撑。

1 实验

1.1 样品制备

以国药集团化学试剂有限公司的六水合氯化铈($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为铈源、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)为清洗剂、四氯化钛(TiCl_4)为钛源，锆源和 pH 值调节剂则采用上海麦克林生化科技有限公司的四氯化锆(ZrCl_4)和氢氧化锂(LiOH)，上述化学药品均为化学纯试剂。

将 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入去离子水中，充分搅拌溶解后，将 ZrCl_4 加入溶液中充分搅拌并溶解；把含有 SrCl_2 和 ZrCl_4 的溶液加入聚四氟乙烯反应釜中，向反应釜滴加 TiCl_4 液体，控制(Ti+Zr)/Sr 摩尔比为 1:1 (制备样品的钛锆比例均为摩尔比)，最后加入 3 mol/L 的 LiOH 作为矿化剂，保证反应体系具有强碱性环境($\text{pH} \geq 12$)。将反应釜密闭后放入均相反应器中，在 180 °C 保温 12 h 进行水热反应。反应完成后，取出反应釜内的粉末沉淀，使用无水乙醇和去离子水交替清洗，并超声离心，反复上述操作至离心液 $\text{pH} \leq 8$ ；将粉体放置烘箱中，在 70~100 °C 干燥 24 h；最后，将干燥粉体在马弗炉中以 5 °C/min 升温至 1200 °C 保温 2 h，随炉降至室温后获得 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒粉体。

1.2 样品表征

采用荷兰帕纳科的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪检测样品的物相结构组成。采用配置牛津 Ultim MAX 能谱仪的蔡司 Gemini 300 热场发射扫描电子显微镜观察颗粒的微观形貌，并进行微区元素分布分析。采用安捷伦 Cary5000 型 UV-VIS-NIR 紫外可见分光光度计表征样品的光响应特性。

2 计算方法与模型

2.1 计算方法

基于第一性原理密度泛函理论 (DFT) 的平面波超软赝势法，在 Castep 程序下执行计算^[18]，其中 Sr、Ti、Zr、O 4 种原子价电子构型分别取 $4s^2 4p^6 5s^2$ 、 $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 、 $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ 和 $2s^2 2p^4$ 。计算过程中能量收敛精度为 1.0×10^{-6} eV/atom，原子间的相互作用力收敛标准为 0.1 eV/nm，结构松弛和电子结构计算在布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法选取 $3 \times 3 \times 3$ 的 k 点网格，采用广义梯度近似下的 PBE 泛函分析电子交换关联项^[19]，截断能取 740 eV。对 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 、 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 构建 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞，共 12 种超晶胞构型进行计算，在对所构建超晶胞进行几何优化后，再进行能带结构等计算。

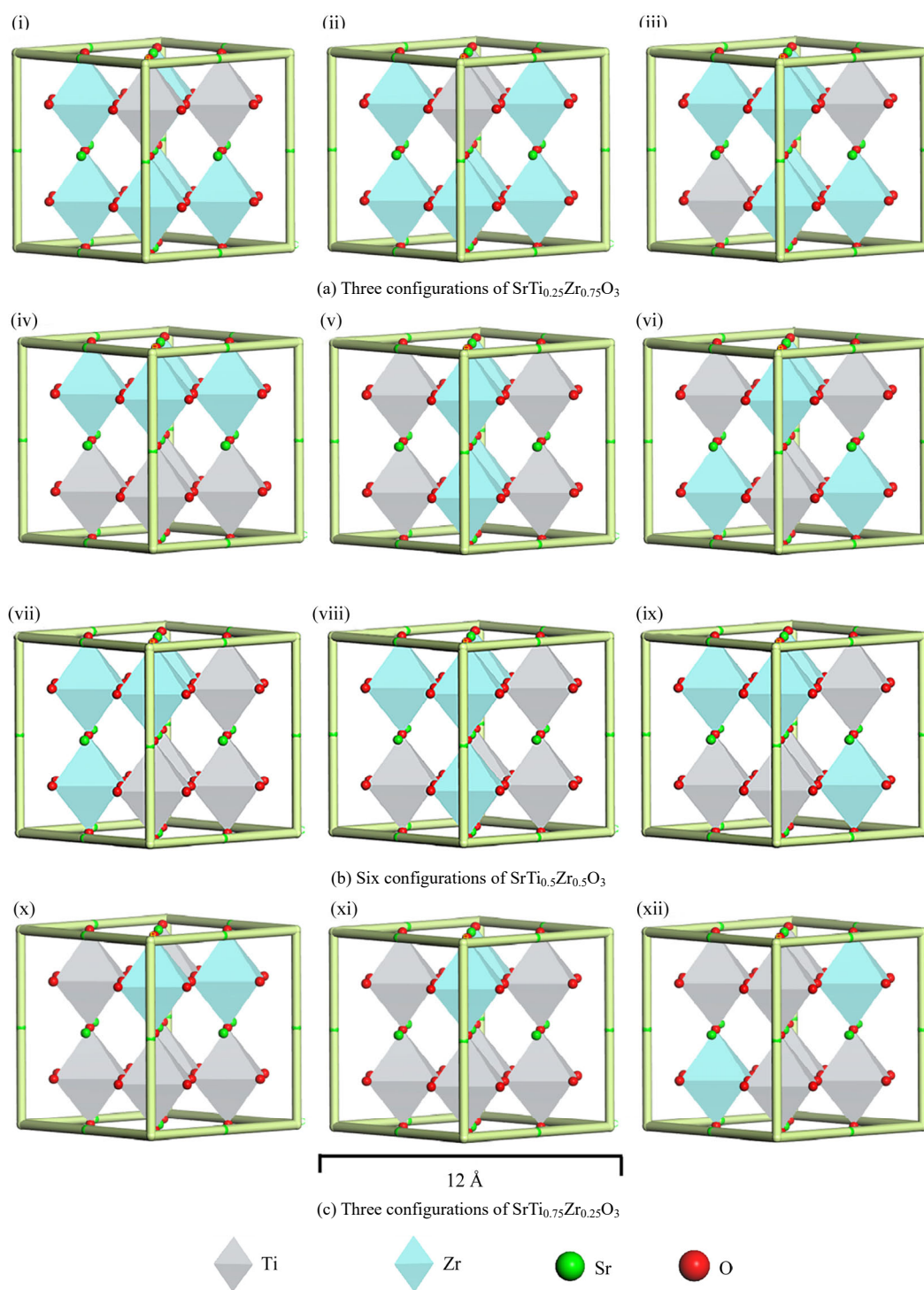
2.2 结构模型

SrTiO_3 为立方晶系，空间群为 *Pm3m*，晶胞参数 $a=b=c=3.905$ Å，8 个顶角位置为 Sr^{2+} ，体心位置为 Ti^{4+} ，阴离子 O^{2-} 位于面心，配位数分别为 12、6、6。 SrZrO_3 存在立方相和正交相，其立方相晶体结构相似于 SrTiO_3 ， Zr^{4+} 位于晶胞的体心位置。根据计算合理性本工作选取 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞作为 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 、 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 的计算模型：其中 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 的 0.25 摩尔比元素在单个超晶胞的 8 个体心位置占据 2 个，并选取棱长、面对角线、体对角线共 3 种情况； $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 则在单个超晶胞的 8 个体心位置占据 4 个，共有 6 种情况。本工作计算的 12 种 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 超晶胞构型如图 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 2 为水热下 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶及不同温度煅烧的 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒的 XRD 谱。由图 2a 可见，与钛酸铈标准谱相比，所制得晶体颗粒同样为钙钛矿结构。当部分 Ti 元素被 Zr 取代时衍

图 1 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 超晶胞构型Fig. 1 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ super cell configurations

射峰加宽, 衍射宽峰在 $x=0.5$ 时最为明显^[20]。此外, 随着 x 值的减小, 特征峰逐渐向小角度方向偏移; 这是由于 Zr^{4+} 的离子半径要大于 Ti^{4+} , Zr^{4+} 对 Ti^{4+} 的取代会导致晶格常数变大, 使特征峰整体向左偏移。

$\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒的水热合成过程易引入 CO_2 , 从而生成 SrCO_3 杂质, 水热法制备钙钛

矿粉末会由于溶解的 CO_2 形成碳酸盐杂质^[21]; 纯 SrCO_3 的分解温度约为 1130°C , 为了获得单相水热目标产物, 采用煅烧的方式去除 SrCO_3 。由图 2b 可以看出, 经过 180°C 水热过程有较明显的 SrCO_3 相; 当温度升高至 800°C , 虽然峰强变小, 但仍然有少量 SrCO_3 ; 当煅烧温度超过分解温度达到 1200°C , 无明显 SrCO_3 相出现。

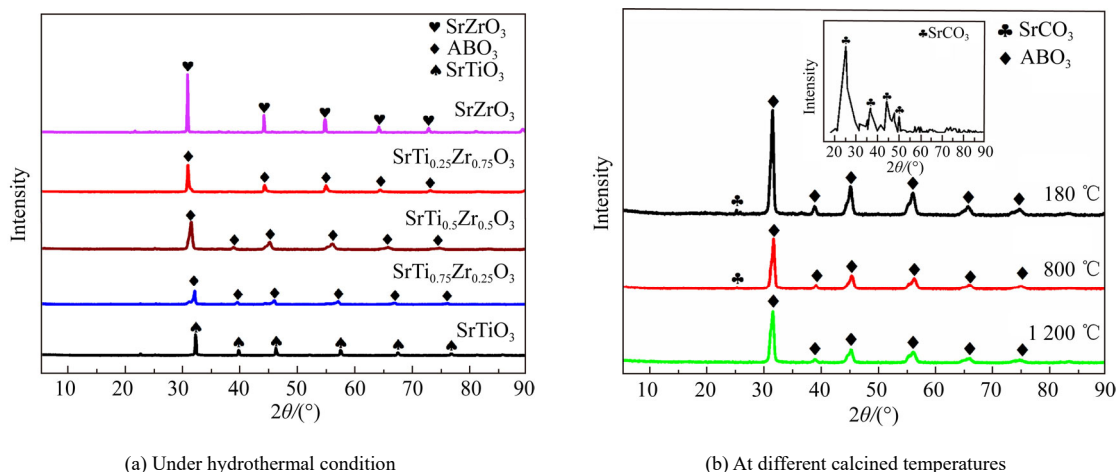


图2 水热下 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 及不同温度煅烧的 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒的 XRD 谱
Fig. 2 XRD spectra of $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ calcined at different temperatures and $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ under hydrothermal condition

3.2 微观形貌

图3为 SrTiO_3 和 SrZrO_3 微观形貌及粒径分布。由图3b可见, 水热反应合成的 SrTiO_3 为典型立方相正六面体形貌, 颗粒粒径主要集中在 50~300 nm 范围, 少量大粒径颗粒可达 600 nm (如图3c所示), 表面可附着小粒径颗粒。相同工艺条件下水热反应合成的 SrZrO_3 颗粒粒径较 SrTiO_3 颗粒要大得多(如图3f所示), 呈正态分布, 但晶体结构种类较为复杂(如图3d所示), 多数表现为正交相扁平状类八面体形貌, 也存在一定数量的复杂多面体形貌, 粒径

范围在 500~1 200 nm 之间。

图4为 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 、 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 微观形貌及粒径分布。 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 与 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 颗粒均呈现六面体形貌(如图4a、图4e所示), 粒径范围主要集中在 150~400 nm 之间, 粒径分布相对均匀。在 Ti 元素摩尔比为 25% 时, 会显著影响 SrZrO_3 的微观结构, 转变为规则的六面体; 而当 Ti 元素摩尔比为 75% 时, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 晶格畸变效应不明显, 颗粒基本趋于正六面体形貌。但当 Ti/Zr 元素摩尔比为 1 时, $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 晶体颗粒粒径分布范

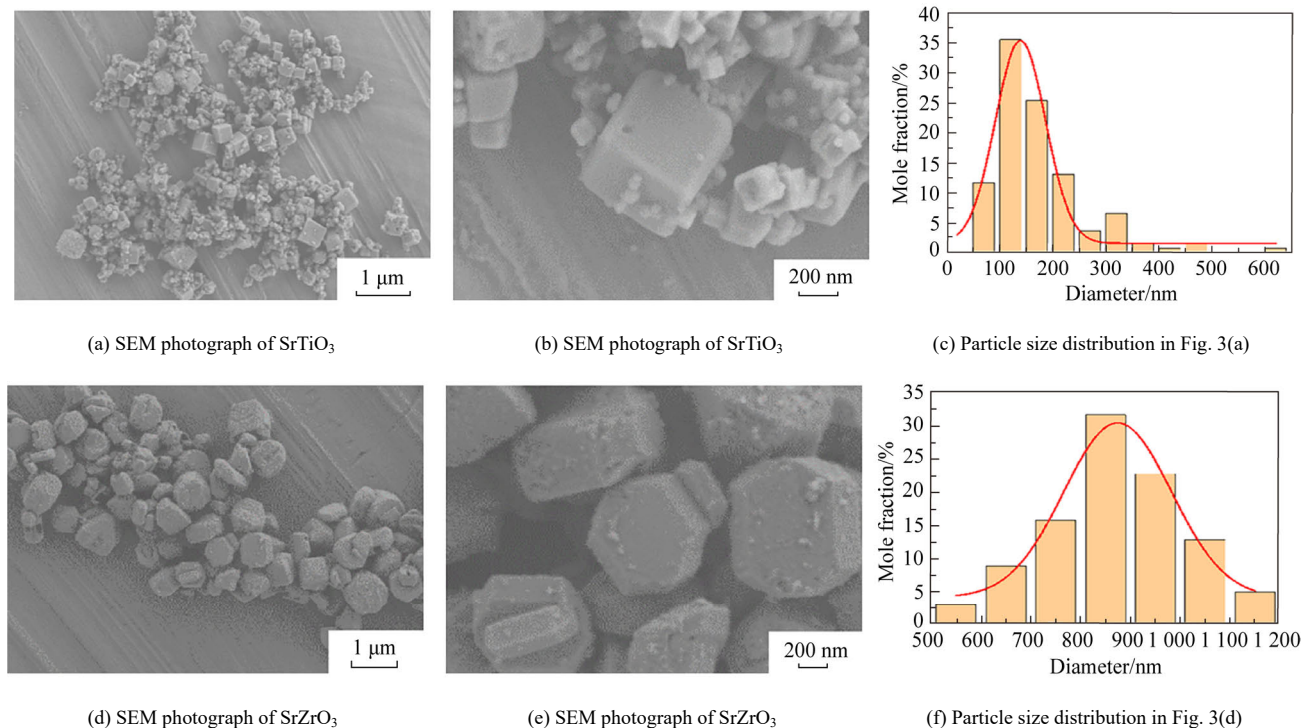
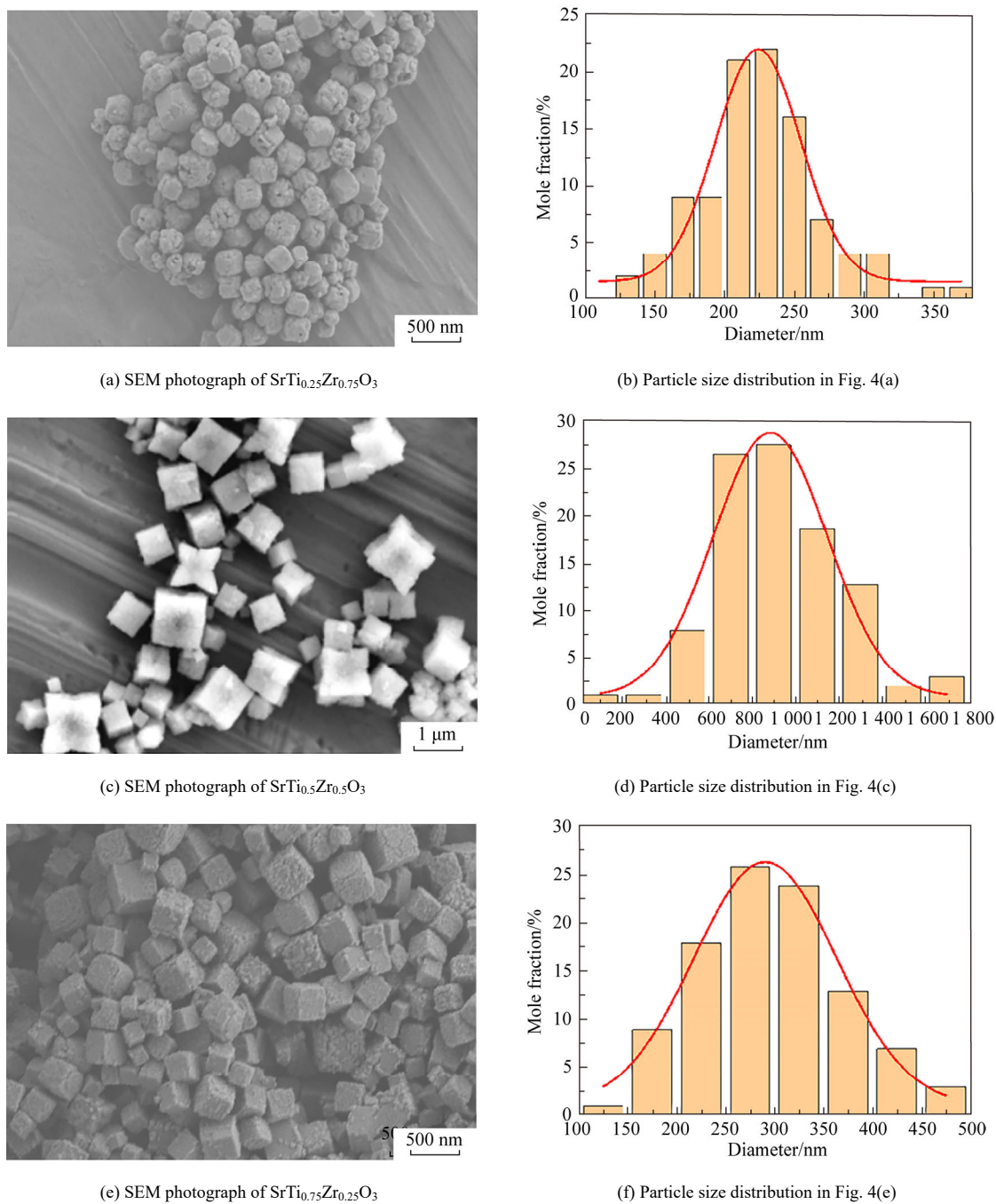


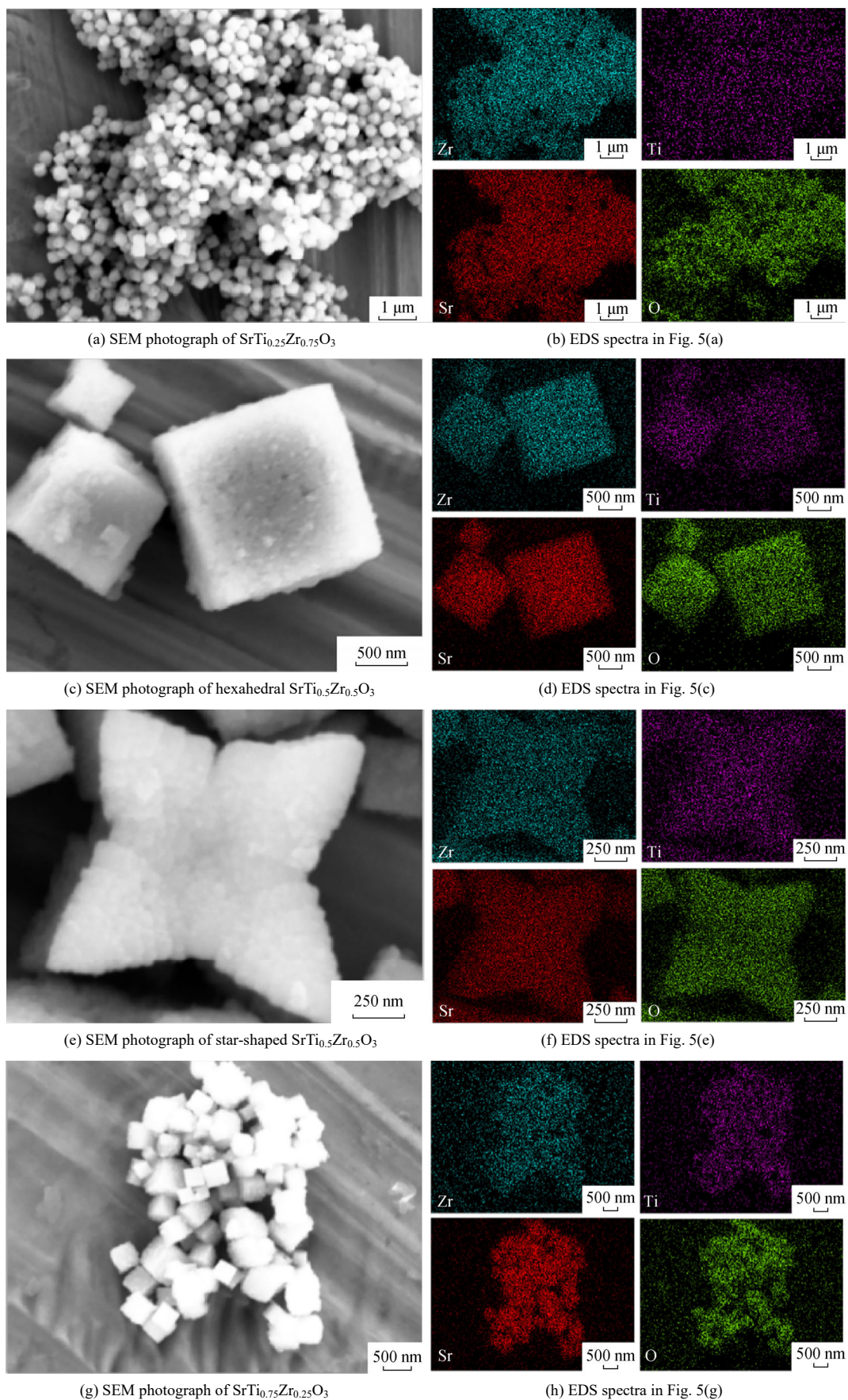
图3 SrTiO_3 和 SrZrO_3 微观形貌及粒径分布
Fig. 3 Microstructure photos and particle size distribution of SrTiO_3 and SrZrO_3

图 4 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 微观形貌及粒径分布Fig. 4 Microstructure and particle size distribution of $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$

围较宽,主要集中在 600~1 200 nm 之间(如图 4c、图 4d 所示);此时晶格畸变效应达到最大,从而形貌呈现星状^[18],这与 XRD 衍射峰变宽明显的实验结果相一致。

图 5 为不同 Ti/Zr 摩尔比样品的微观形貌及 EDS 照片。由图 5 可以看出,包括特殊星状形貌颗粒在内的所有样品,元素都分布均匀,没有发生元素偏析现象,即无论是六面体颗粒还是星状形貌颗粒,

表明 Ti、Zr 元素均进入晶格并参与该形貌颗粒的晶体生长过程,单晶颗粒没有发生分相,其物相组成由 Ti、Zr 元素共同构筑。此外,由于 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 样品中 Ti 或 Zr 含量较低,对应的元素 EDS 照片出现轻微的晕散。通常认为,由于原子半径的差异,掺杂会导致晶格畸变现象,且随着掺杂元素含量的增加,畸变现象越明显;由于 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 半径相近,核外电子排布方式相似, $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$

图 5 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的 SEM 照片及其 EDS 能谱Fig. 5 SEM photographs and EDS spectrums of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$

体系在 Ti/Zr 摩尔比为 1 时, 2 种元素的竞争没有优势元素, 因此在原子数量相等时, 晶格表现为突出的畸变现象。

3.3 理论计算

上述仅为针对实验现象的描述和理解, 缺乏深入的理论依据; 为了更深刻探究特殊形貌出现的原因, 采用第一性原理计算, 获得了 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 体系的 3 类 12 种超晶胞构型的晶格参数与带隙计算结果(如表 1 所示)。由表 1 可以看出, 由于 Zr 元素的原子半径更大, $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 的晶格常数明显大于 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 体系。同时, 除 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ (iii)、 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (vi) 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ (xii) 等少数构型的晶胞基本没有发生晶格畸变外, 其余构型的晶胞均发生了明显的畸变。由图 1 可知, 在 3 类超晶胞构型中, 均只有体对角线形式未发生畸变, 说

明体对角线的原子排列方式可以最大程度的维持原有晶格形状, 而棱长形式原子排列则会导致较严重的畸变。在 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 体系中, $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (v)、 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (vi) 和 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (vii) 虽然发生了明显的晶格畸变, 但仍为立方相晶体结构; 而 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (iv)、 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (viii) 和 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (ix) 则未能保持立方晶相, 相变为正交相晶体, 晶格常数中 c 达到了约 9.5 Å。众所周知, 晶体的生长过程通常遵循均相或异相成核的初始阶段, 按照晶核中的原子排列密集堆积; 在 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 的 6 种构型中半数相变为正交相, 若晶体生长完全依照构型生长则会表现为立方相和正交相晶体各占一半的晶体形貌; 而实际情况更有可能是不同晶体构型诱导的异相成核机制, 以及原子随机排列产生的晶格畸变, 共同导致特殊星状颗粒形貌的形成。

表 1 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的晶格参数和带隙(E_g)、基态能量、单胞体积计算结果

Table 1 Calculation results of lattice parameters, band gap (E_g), ground state energy and unit cell volume of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$

$\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$	Sample No.	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	E_g/eV	E/eV	Cell volume/ $\text{\AA}^3$
$\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$	(i)	8.231	8.152	8.160	3.024	4.164	547.533
	(ii)	8.227	8.227	8.226	2.406	2.615	556.708
	(iii)	8.225	8.225	8.225	2.712	2.538	556.509
$\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$	(iv)	7.781	7.756	9.475	2.375	7.174	571.811
	(v)	8.085	8.085	8.158	2.346	1.530	532.269
	(vi)	8.099	8.099	8.099	2.420	1.910	531.340
	(vii)	8.199	8.197	8.193	3.349	5.903	550.427
	(viii)	7.754	7.755	9.534	2.529	7.238	573.325
	(ix)	7.748	7.748	9.570	2.527	7.049	574.484
$\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	(x)	8.026	7.985	7.985	1.860	6.332	511.765
	(xi)	7.991	7.991	7.995	1.857	0.952	510.561
	(xii)	7.991	7.991	7.991	2.073	0.949	510.317

a, b, c are lattice constants; E_g is energy band width; E is energy.

12 种构型基态能量如表 1 所示, $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 、 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 对应的最低能量分别为 2.538、1.530、0.949 eV, 分别对应构型 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ (iii)、 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (v)、 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ (xii)。基于能量最小化原理, $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ (iii) 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ (xii) 构型晶格常数畸变最小, 晶体优先依照此构型生长, 因此, $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x=0.25, 0.75$) 的晶粒表现为均匀的六面体形貌。 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (v) 构型中展现出了晶格常数及键长的微弱畸变, 从能量最小化角度说明晶体生长优先按照此构型生长排布, 这与 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 晶粒仍大部分表现为较均匀的六面体形貌的结果相符, 而星状形貌的出现则与其他构型方式更相关。

为了深入探究不同构型下的晶体对称性变化及晶格畸变程度, 选取了 4 种构型(iii)、(v)、(ix)、(xii) 对八面体倾角、键长、键角进行研究, 包括了 3 种基态能量最小的构型, 同时选取构型(ix)代表晶格常数变化大的构型(如表 2 所示)。由表 2 可以看出, 基态能量最低的 3 种构型, 其八面体键角范围均大于 179.9°, 保持良好的结构对称性。 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ (iii) 构型中 Ti—O 键长近似相等, Zr—O 键长产生一定差异; $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ (vii) 构型规律与 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ (iii) 构型相似, 表现为 Zr—O 键长近似相等, Ti—O 键长产生一定差异; $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (v) 构型中, Zr—O 键长、Ti—O 键长均产生了一定的差异。3 种构型一定程度上均保持了良好的晶体对称性、晶格畸变效

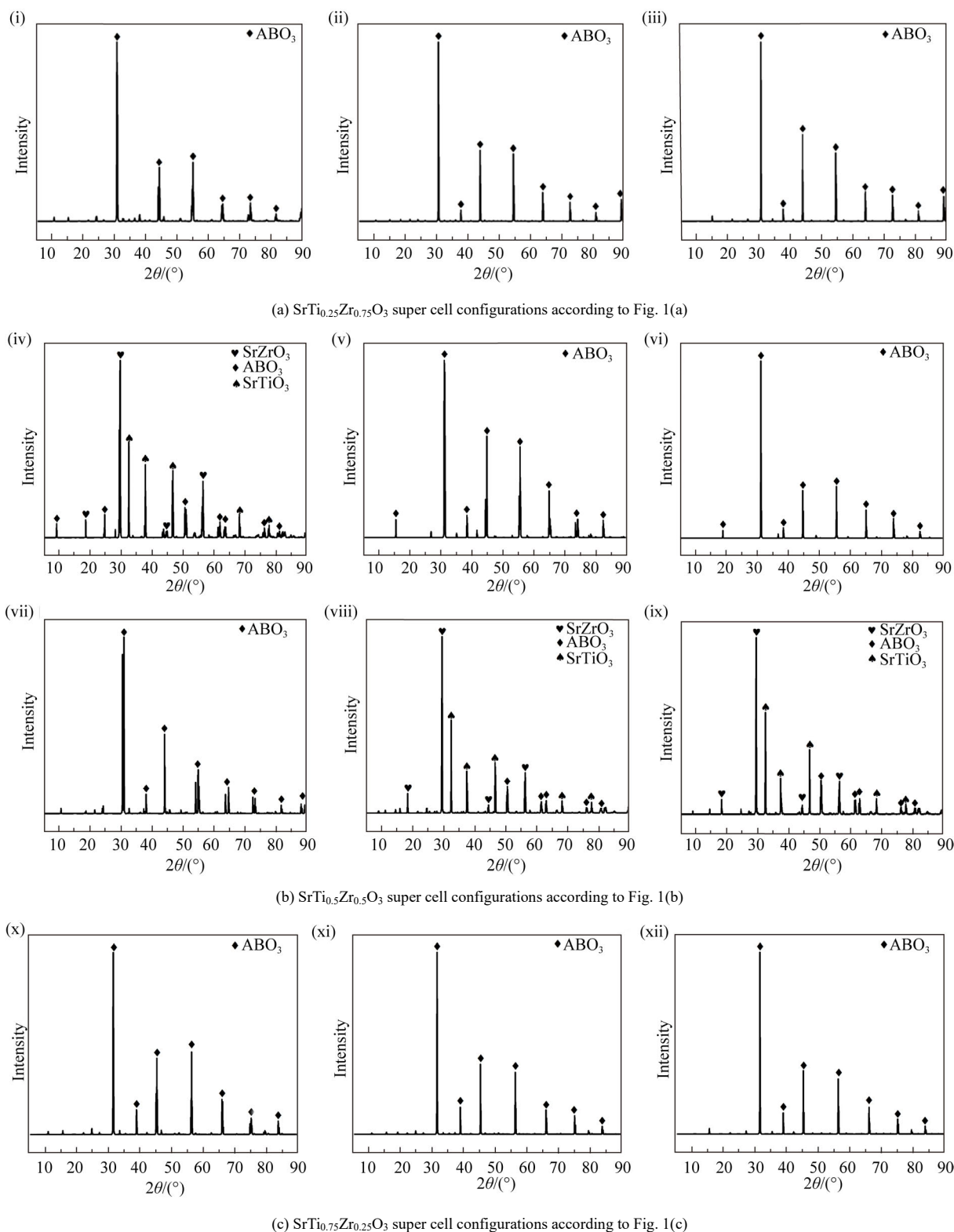
表 2 4 种构型的 $\text{Ti}(\text{Zr})\text{O}_6$ 八面体倾角、 TiO_6 和 ZrO_6 八面体键角、键长
Table 2 $\text{Ti}(\text{Zr})\text{O}_6$ octahedrons with four configurations, bond angles and bond lengths of TiO_6 and ZrO_6 octahedrons

Configurations	Ti(Zr)O ₆ Octahedron inclination		Bond angle		Bond length	
	Inclination type	Dip angle/(°) (proportion)	Type of key angle	Bond angle/(°) (proportion)	Bond types	Bond length range/Å (proportion)
SrTi _{0.25} Zr _{0.75} O ₃ (iii)	Ti—O—Zr	179.993 (1:3)	O—Ti—O	179.991 (1:3)	Ti—O	1.994 (1:3)
		179.994 (1:3)		179.992 (1:3)		
		179.995/179.998 (1:3)		179.993/179.998 (1:3)		1.995 (2:3)
	Zr—O—Zr	179.995 (1:3)	O—Zr—O	179.993–179.994 (2:9)	Zr—O	2.056–2.057 (2:3)
		179.998 (1:3)		179.995–179.996 (1:3)		2.118 (1:3)
		179.999 (1:3)		179.997–179.999 (4:9)		
SrTi _{0.5} Zr _{0.5} O ₃ (v)	Ti—O—Ti	179.987 (1:2)	O—Ti—O	179.984–179.989 (1:2)	Ti—O	1.959 (2:3)
		179.995 (1:2)		179.990–179.995 (1:2)		2.039–2.040 (1:3)
	Ti—O—Zr	179.986–179.989 (1:2)	O—Zr—O	179.979–179.989 (1:3)	Zr—O	2.039–2.040 (1:3)
		179.991–179.997 (1:2)		179.991–179.997 (2:3)		2.083–2.084 (2:3)
	Zr—O—Zr	179.996 (1:2)				
		179.997 (1:2)				
SrTi _{0.5} Zr _{0.5} O ₃ (ix)	Ti—O—Ti	153.408 (1:2)		Ti—O	1.711–1.815 (1:6)	
					1.922–1.959 (1:2)	
			153.414 (1:2)		2.043–2.926 (1:3)	
	Ti—O—Zr	149.183–150.678 (1:2)		Zr—O	1.927–1.978 (1:6)	
		178.624–179.689 (1:2)	2.024–2.084 (2:3)			
					2.834–2.976 (1:6)	
SrTi _{0.75} Zr _{0.25} O ₃ (vii)	Ti—O—Ti	145.343 (1:2)				
			145.346 (1:2)			
	Ti—O—Zr	179.935/179.945 (1:3)	O—Ti—O	179.935–179.945 (2:9)	Ti—O	1.935 (1:3)
		179.958/179.962 (1:3)		179.951–179.968 (5:9)		1.997–1.999 (2:3)
		179.971/179.979 (1:3)		179.971–179.979 (2:9)		
Ti—O—Zr	179.956 (1:6)	O—Zr—O	179.978 (1:6)	Zr—O	2.060 (2:3)	
	179.963–179.969 (1:2)		179.981–179.989 (2:3)		2.061 (1:3)	
	179.972–179.973 (1:3)		179.997 (1:6)			

应最小，晶格常数、键角、键长变化最小，从能量最小化角度揭示了此种构型最易形成，因此 SrTi_{0.25}Zr_{0.75}O₃、SrTi_{0.75}Zr_{0.25}O₃ 单晶颗粒展现为均匀的六面体形貌。SrTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ 构型(v)基态能量为 1.530 eV，展现出了高对称性，且晶格畸变效应小，因此大部分晶粒仍保持六面体形貌。星状形貌的存在说明其他不同构型方式也起到作用，针对 SrTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ (ix)构型，Ti⁴⁺/Zr⁴⁺在分布上出现了局部有序性，晶体对称性大幅降低，晶格畸变效应显著增强，Ti(Zr)O₆ 八面体的倾角主要集中在 145°~153° 内，Ti(Zr)—O 键长差异大，分布在 1.711~2.926 Å 中，且键长分布分散，此类构型表现为正交相，促进了星状形貌的生成。

图 6 为 12 种构型的 XRD 谱。由图 6 可见，与图 2 实验 XRD 谱规律类似，随着 Ti 元素摩尔比的增加，特征峰逐渐向小角度方向偏移。SrTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ 构型(iv)、(viii)、(ix)分峰明显，尤其构型(iv)在(001)面上展现出了高度的有序性，这与计算的晶格常数畸变变化规律相同，再次证实了此种构型下晶格畸变效应大幅增强。

图 7 为 SrTi_xZr_(1-x)O₃ 纳米单晶颗粒的能带结构。由图 7 可见，价带顶主要由 O 2p 电子轨道构成，而导带底主要由 Ti 3d 和 Zr 4d 组成。由于 Zr 4d 电子轨道相对 Ti 3d 具有更高的能量，随着 Ti 含量的降低，晶体带隙值逐渐增大，这与紫外光谱获得的实验数据一致。

图 6 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 超晶胞构型的 XRD 谱Fig. 6 XRD spectra of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ super cell configurations

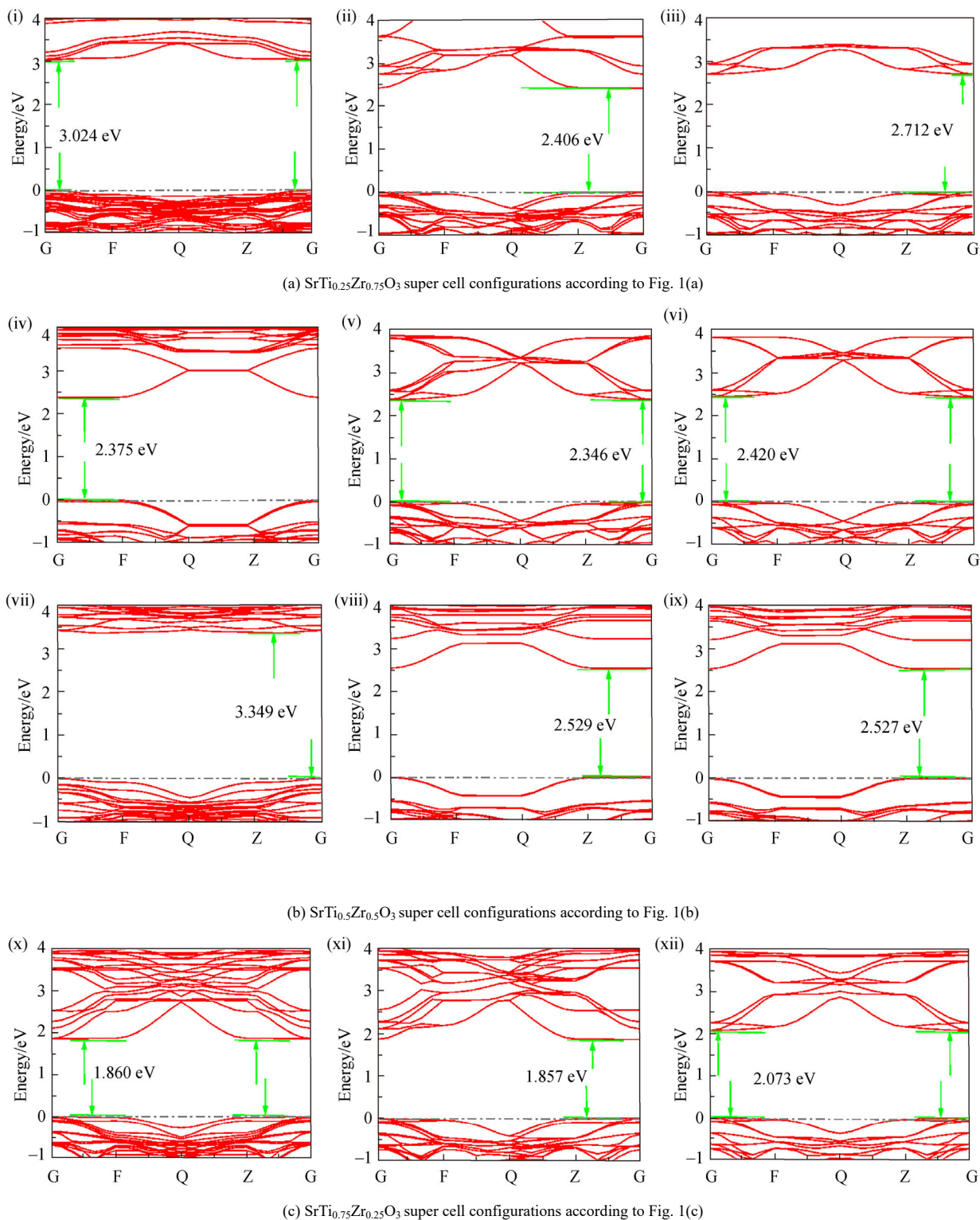
3.4 紫外-可见漫反射光谱

为了进一步研究 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 体系的光响应特征, 图 8 给出了不同锆钛比样品的紫外-可见吸收光谱, 并结合式(1)和式(2)计算获得对应样品的能带宽度。

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

$$E_g = 1240/\lambda \quad (2)$$

其中: A 为比例常数; α 为吸收系数; h 为 Planck's 常数; ν 为光的频率; E_g 为能带宽度; λ 为半导体光

图 7 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 超晶胞构型的能带结构Fig. 7 Gap band structure of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ super cell configurations

吸收边所对应的波长。 SrTiO_3 在紫外波长 200~400 nm 以下具有良好的光吸收度, $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒的吸收边缘同样在紫外光范围内, 并且位于 SrTiO_3 和 SrZrO_3 的吸收起始波长之间, 随 Ti 元素摩尔比增加, 吸收光波长逐渐变大。 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$

体系能带宽度介于 SrTiO_3 与 SrZrO_3 之间, 即 3.20~5.20 eV 的范围^[22-23]。随着 Ti^{4+} 的占比增加带隙逐渐减小。 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 的禁带宽度分别为 3.70, 3.47 eV 和 3.34 eV, 这与第一性原理计算能带变化规律相同。

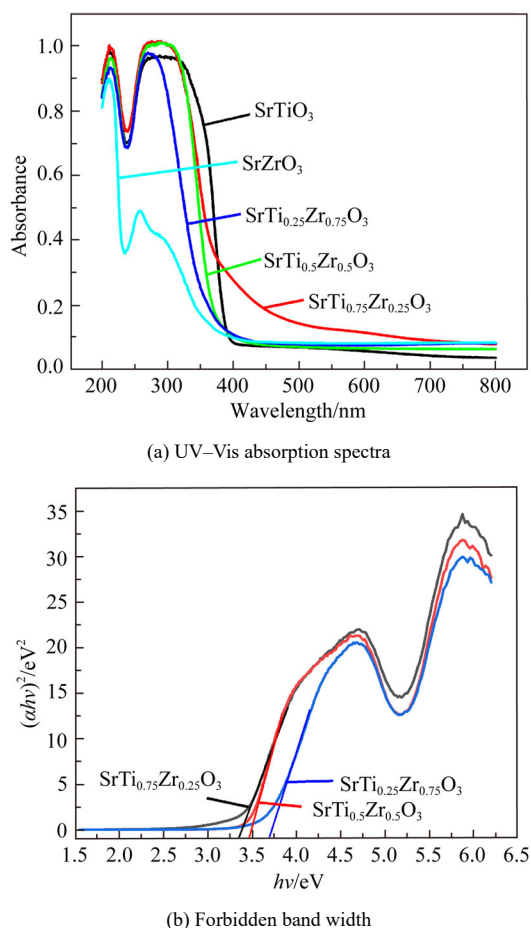


图 8 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒的紫外-可见吸收光谱和能带宽度

Fig. 8 UV-Vis absorption spectra and band width of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$

4 结论

1) 采用水热法合成不同钛锆比的 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 纳米单晶颗粒, 样品均为钙钛矿结构, 在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧可完全去除 SrCO_3 ; 双组元样品 XRD 衍射峰明显增宽, Ti 元素的加入使得 $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ 和 $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 均转变为六面体形貌, 但 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 样品中出现特殊星状多面体形貌。

2) 采用第一性原理计算获得了 $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的晶格参数和能带结构, 揭示了样品的形貌变化微观机制, 晶胞参数随着 Zr^{4+} 占比的增加存在非线性关系增大, 在 Ti/Zr 摩尔比为 1 时晶格畸变效应最为明显; 由于 SrTiO_3 为立方晶系, SrZrO_3 为正交晶系, 在 $2\times 2\times 2$ 的超晶胞晶格排列中有 3 种构型方式的晶格参数表现为 $a=b\neq c$, 其中 c 最高可为 $9.570\ \text{\AA}$, 即 $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ 体系的晶体实际生长过程有部分真实依照该排列方式进行。

3) 不同晶体构型诱导的异相成核机制与原子

随机排列产生的晶格畸变促使星状形貌晶粒形成。采用紫外可见分光光度计验证了样品的带隙变化规律, 由于 Ti 3d 轨道比 Zr 4d 能级低, Ti 元素摩尔比增加导致带隙减小。同时, 其变化规律呈非线性降低, $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ 带隙值相比纯 SrTiO_3 仅增加 $0.14\ \text{eV}$, 这与实验结果一致。

参考文献:

- [1] LOMBARDO S, KRUEGER D S. The processing and electrical properties of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ compositions for high voltage applications[J]. Ceram Trans, 2006, 167: 397–404.
- [2] ZHANG Z Y, KOPPENSTEINER J, SCHRANZ W, et al. Anelastic loss behaviour of mobile microstructures in $\text{SrZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ perovskites[J]. J Phys Condens Matter, 2010, 22(29): 295401.
- [3] YANG Y S, LUO S Z, DONG F Q, et al. Synthesis of high-phase purity $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics by sol-spray pyrolysis method[J]. Mater Manuf Process, 2015, 30(5): 585–590.
- [4] 刘晓林, 周伟, 陈建峰. 锆钛酸锶的烧结及其介电性能表征[J]. 现代化工, 2011, 31(增刊 1): 191–193.
- [5] LIU Xiaolin, ZHOU Wei, CHEN Jianfeng. Mod Chem Ind, 2011, 31(Suppl 1): 191–193.
- [6] MUHAMMAD N A, WANG Y J, MUHAMMAD F E, et al. Photoreduction of carbon dioxide using strontium zirconate nanoparticles[J]. Sci China Mater, 2015, 58(8): 634–639.
- [7] 李鹏伟, 崔峻豪, 葛岩峰, 等. 钛酸锶光催化材料研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(1): 1049–1054.
- [8] LI Pengwei, CUI Junhao, GE Yanfeng, et al. J Funct Mater, 2020, 51(1): 1049–1054.
- [9] PUANGPETCH T, SREETHAWONG T, CHAVADEJ S. Hydrogen production over metal-loaded mesoporous-assembled SrTiO_3 nanocrystal photocatalysts: Effects of metal type and loading[J]. Int J Hydrog Energy, 2010, 35(13): 6531–6540.
- [10] SONG S, XU L J, HE Z Q, et al. Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ composite as the catalyst[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(3): 1301–1308.
- [11] ZHANG H L, JI X, XU H Y, et al. Design and modification of perovskite materials for photocatalytic performance improvement[J]. J Environ Chem Eng, 2023, 11(1): 109056.
- [12] ABDI M, MAHDIKHAH V, SHEIBANI S. Visible light photocatalytic performance of La-Fe Co-doped SrTiO_3 perovskite powder[J]. Opt Mater, 2020, 102: 109803.
- [13] CARDONA M. Optical properties and band structure of SrTiO_3 and BaTiO_3 [J]. Phys Rev, 1965, 140(2A): A651–A655.
- [14] 贾德伟, 卢艳丽, 胡婷婷. SrTiO_3 光催化材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 8–11.
- [15] JIA Dewei, LU Yanli, HU Tingting. Mater Rev, 2014, 28(5): 8–11.
- [16] 龚凌云, 张萍, 陈倩, 等. Nb^{5+} 掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2021, 70(22): 260–269.
- [17] GONG Lingyun, ZHANG Ping, CHEN Qian, et al. Acta Phys Sin, 2021, 70(22): 260–269.
- [18] 常燕. 铌掺杂钛酸锶的第一性原理计算研究[J]. 当代化工, 2019, 48(8): 1718–1720.
- [19] CHANG Yan. Contemp Chem Ind, 2019, 48(8): 1718–1720.
- [20] XIE T P, WANG Y, LIU C L, et al. New insights into sensitization

- mechanism of the doped Ce(IV) into strontium titanate[J]. *Materials*, 2018, 11(4): 646.
- [16] MCKNIGHT R E A, KENNEDY B J, ZHOU Q, et al. Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: II. The strontium zirconate-titanate $\text{Sr}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ solid solution series[J]. *J Phys Condens Matter*, 2009, 21(1): 015902.
- [17] CHEN C L, WEI Y L, CHEN D R, et al. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ uniform particles: Low-temperature synthesis, characterization and sintered properties[J]. *J Mater Process Technol*, 2008, 205(1/3): 432–438.
- [18] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [19] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [20] WONG T K Y, KENNEDY B J, HOWARD C J, et al. Crystal structures and phase transitions in the SrTiO_3 – SrZrO_3 solid solution[J]. *J Solid State Chem*, 2001, 156(2): 255–263.
- [21] DUNNE P W, STARKEY C L, MUNN A S, et al. Bench- and pilot-scale continuous-flow hydrothermal production of Barium strontium titanate nanopowders[J]. *Chem Eng J*, 2016, 289: 433–441.
- [22] VAN BENTHEM K, ELSÄSSER C, FRENCH R H. Bulk electronic structure of SrTiO_3 : Experiment and theory[J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(12): 6156–6164.
- [23] LEE Y S, LEE J S, NOH T W, et al. Systematic trends in the electronic structure parameters of the 4d transition-metal oxides SrMO_3 ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{and Rh}$)[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(11): 113101.

Micro-Morphology and First-Principle Calculation of Hydrothermally Synthesized $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$

LI Xiaohu¹, ZHANG Xiaoyan¹, WANG Chuyu^{2,3}, LI Zhuoran¹, GUO Jingjing¹, GAN Ke²

(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Research Center of green recycling for strategic metal resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Introduction Strontium zirconate titanate is an important dielectric material with a high dielectric constant and a low dielectric loss. Also, as a semiconductor catalytic material, it has an application potential in the fields of photocracking water and photodegradation of organic matter. However, as a semiconductor catalytic material, $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ has a wide band gap and a low carrier migration rate. Element substitution is commonly performed via ion doping at the B site (i.e., Ti element site) in the lattice. The resulting lattice defects inhibit photogenerated electron-hole recombination and narrow the band gap, thereby improving the catalytic efficiency. At present, the doping of transition metal elements such as Nb, Co, Rh, Fe and Ce is beneficial to reducing the band gap and promoting its response to visible light. Little studies have been reported to explain the morphology of single crystal particles by theoretical calculations. In this paper, $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ single crystal nanoparticles with different Ti/Zr molar ratios were synthesized by a hydrothermal method. The micro-morphology, crystal size and light response characteristics of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ single crystal nanoparticles were investigated. In addition, the micro-morphology of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ single crystal nanoparticles was also revealed based on the first-principles calculation.

Methods Strontium chloride hexahydrate ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and titanium tetrachloride (TiCl_4) from Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China, were used as raw materials, respectively. Zirconium tetrachloride (ZrCl_4) and lithium hydroxide (LiOH) from Shanghai McLean Biochemical Technology Co., Ltd., China, were used as zirconium source and pH regulator. $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ nano-single crystal particles with different molar ratios of titanium to zirconium were prepared by a hydrothermal method at 180 °C for 12 h.

The phase composition, microstructure and element distribution of the samples were determined by X-ray diffractometer and thermal field emission scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer. The light response characteristics of the samples were characterized by UV-visible spectrophotometer. Based on the first-principles density functional theory (DFT), 3 kinds of $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$, 6 kinds of $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ and 3 kinds of $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ $2 \times 2 \times 2$ supercell configurations were designed and calculated.

Results and discussion $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ nano-single crystal exhibits a perovskite structure. The diffraction peak becomes wider when element Zr gradually replaces element Ti. SrCO_3 as an impurity phase can be removed by calcining at 1 200 °C. The hydrothermal reaction synthesized SrTiO_3 with a cubic phase shows a regular hexahedron morphology. Most of SrZrO_3 crystals with an orthorhombic phase are flat octahedron morphology. The particles basically tend to be regular hexahedron morphology when $\text{Ti}:\text{Zr}=1:3$ and $3:1$. However, the lattice distortion effect of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ crystal reaches the maximum, and some of the morphologies are star-shaped when $\text{Ti}:\text{Zr}=1:1$.

The lattice parameters of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ unit cell configuration were calculated by first-principles density functional theory. In $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ system, the configurations (iv), (viii) and (ix) are transformed into orthorhombic crystals, and the maximum lattice constant c reaches 9.5 Å. The ground state energies of configurations (iii), (v) and (xii) are 2.538, 1.530 eV and 0.949 eV, respectively. Based on the principle of energy minimization, the crystal grows preferentially according to these configurations. Thus, $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$

($x=0.25, 0.75$) grains exhibit a uniform hexahedral morphology. The octahedral dip angle, bond lengths and angles of four configurations (iii), (v), (ix) and (vii) are selected to analyze the symmetry change and lattice distortion of the crystals. The octahedral bond angles are more than 179.9° in the three lowest ground state energy configurations, which maintain a structural symmetry. However, $\text{Ti}(\text{Zr})\text{O}_6$ octahedron tilt angles of the configuration (ix) are mainly concentrated at $145^\circ\text{--}153^\circ$. The $\text{Ti}(\text{Zr})\text{--O}$ bond lengths are distributed in the range of $1.711\text{--}2.926\text{ \AA}$. This indicates that equimolar Ti/Zr causes the lattice distortion due to the change of bond length and angle. The lattice distortion promotes the formation of star-like morphology. The light response characteristics show that the band gap of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ nano-single crystal particles decreases with the increase of Ti^{4+} proportion. The band gaps of $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ are 3.70, 3.47 eV and 3.34 eV, respectively, which are consistent with those obtained via the first-principles calculations.

Conclusions Perovskite structure $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ nano-single crystal particles with different Ti/Zr molar ratios were synthesized by a hydrothermal method. $\text{SrTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ and $\text{SrTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ both were transformed into a hexahedral morphology. A special star-shaped polyhedron morphology appeared in $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ sample. The lattice parameters and energy band structure of $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ were obtained via the first-principles calculations. The lattice distortion effect appeared as $\text{Ti}/\text{Zr}=1$. There were lattice parameters of three configurations in the supercell lattice arrangement are $a=b\neq c$, where c can be up to $9.570\text{ \AA}$. The actual crystal growth process of the $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ system was partially carried out according to these arrangements. The heterogeneous nucleation mechanism was induced by different crystal configurations and the lattice distortion, which promoted the formation of star-shaped grains. The band gap change rule of the samples was verified by ultraviolet-visible spectrophotometer. The increase of element Ti ratio led to the decrease of the band gap since the energy level of $\text{Ti } 3d$ orbital was lower than that of $\text{Zr } 4d$ orbital.

Keywords strontium zirconate titanate; hydrothermal method; particle morphology; first-principles