文章编号：1000-5773(2010)04-0260-07

高压下 SiO_2 的第一性原理计算*

郝军华，吴志强，王 铮，金庆华，李宝会，丁大同

（南开大学物理科学学院，天津 300071）

摘要：基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理，采用 Hartree-Fork(HF)方法，分别计算了 SiO_2 的 α-石英结构、金红石结构以及氯化钙结构的总能量随体积的变化关系。利用 Murnaghan状态方程，通过能量和体积拟合，得到了 3 种结构的体变模量及其对压强的一阶导数。计算结果表明，随着压强的增加，SiO_2 会从 α-石英结构转变为金红石结构，与实验结果和其它理论结果一致；金红石结构与氯化钙结构之间不存在相变，可以共存。此外，对具有 α-石英结构的 SiO_2 的晶格常数、电子态密度和带隙随压强的变化关系进行了计算和分析，结果表明：加压作用下，能带向高能方向移动，Si—O 键缩短，电子数转移增加，带隙展宽，电荷发生重新分布。

关键词：第一性原理；相变；密度泛函理论；电子态密度

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

二氧化硅(SiO_2)广泛存在于自然界中，与其它矿物共同构成了岩石。天然的 SiO_2 分为晶态和无定形态两大类，常以石英、鳞石英和方石英 3 种变体出现。SiO_2 的用途很广，它是玻璃、催化剂以及以硅为主的微电子器件和光纤的重要原料，在电子和光学器件中有着基本和潜在的应用，一直以来受到科学界的广泛关注。

由于 SiO_2 在地球物理、材料科学、基础物理等方面有着广泛应用，因此其在高压下的特性成为人们关注的焦点。Kingma 等人[1]曾报道当压强高于 50 GPa 时，SiO_2 会从金红石结构(超石英)向氯化钙结构转变，这引起了人们对高压下更致密的 SiO_2 多形体研究的兴趣。到目前为止，SiO_2 的高压相行为还存有争议。SiO_2 多形体 α-方石英和 α-石英分别在静压力和动压力下出现新相[2]。最近，理论和实验上都发现了一些比超石英更致密的 SiO_2 多形体结构，如空间群为 $Pnc2$ 的结构[3-4]、Fe_2N[5]型结构、α-PbO_2型结构[6]等。在不同压力下，SiO_2 的哪种结构能稳定存在，哪种结构以亚稳态形式存在，哪种结构可能与其它结构共存，迄今为止尚需进一步从理论和实验上证明。

本研究基于密度泛函理论(Density Function Theory，DFT)的第一性原理，采用 Hartree-Fork(HF)方法，计算 SiO_2 的 α-石英结构、金红石结构和氯化钙结构的总能量随体积的变化关系，以期获得 3 种结构的物性和相变压强。

2 计算方法

SiO_2 在常温常压下为 α-石英结构，空间群为 $P3_121$。不等价原子坐标分别为 Si：$(u,0,0)$，O：(x,y,z)[7]。其结构由晶格常数 a、c 和内部坐标 u、x、y、z 完全确定。

* **收稿日期**：2009-06-23；**修回日期**：2009-09-02

基金项目：教育部南开大学、天津大学两校共建项目

作者简介：郝军华(1983—)，男，硕士研究生，主要从事材料的第一性原理计算研究. E-mail：nkhjh@mail.nankai.edu.cn

金红石结构(空间群为 $P4_2/mnm$)是 SiO_2 在高压下的一种多形体结构。该结构中每个 Si 原子周围有 6 个最邻近 O 原子,每个 O 原子周围有 3 个最邻近 Si 原子,而在 α-石英结构中每个 Si 原子周围有 4 个最邻近 O 原子,每个 O 原子周围有 2 个最邻近 Si 原子,所以金红石结构比 α-石英结构更致密。最近,Tsuchida 等人[8]发现 SiO_2 在加压下会由金红石结构转变为氯化钙结构。氯化钙结构属于正交晶系,空间群为 $Pnnm$,每个单胞中包含 2 个 SiO_2 分子,不等价原子坐标为 Si:(0,0,0),O:(u,v,0)[9]。可见,氯化钙结构是由 3 个晶格常数 a、b、c 和 2 个内部坐标 u、v 完全确定,而金红石结构是氯化钙结构在 $a=b$、$u=v$ 下的特殊情况。

本研究基于 DFT 的第一性原理,采用 HF 方法,交换相关项使用广义梯度近似(GGA)和 Hatree-Fock 混合近似(B3LYP),Si^{2+} 基矢采用 Nada 等人[10]在近似计算方钠石结构时优化得到的 Si 原子基矢,O^{2-} 基矢采用 Corno 等人[11]利用 CRYSTAL03 软件包研究 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 结构时使用的 O 原子基矢。Si 原子和 O 原子的基矢可以表示为 88-31G* 和 6-31d1。在优化结构的过程中,对基矢进行优化。库仑交换积分中的截断参数 ITOL1-5 选取(7,7,7,7,14)。采用布里渊区 8×8×8 Monkhorst-Pack 形式的 $\boldsymbol{k}$ 点。总能量自洽收敛的精度为 10^{-9} Hartree/atom。分别计算了 SiO_2 为 α-石英相、金红石相和氯化钙相在一系列不同体积下的总能量。在使用 CRYSTAL06 软件时,如果基矢足够精确,则对于不同结构可以采用相同的基矢[12-13]。为了计算不同体积下的平衡能量,在不同的固定体积下对结构参数进行优化,进而得到不同体积下的最小能量。

3　结果与讨论

3.1　SiO_2 的基本性质及其状态方程

对于具有 α-石英相、金红石相和氯化钙相结构的 SiO_2,取它们的晶格常数,使用 CRYSTAL06 软件包,进行自洽迭代并优化,得到了稳定的原胞体积 V 与总能量 E 的变化关系,如图 1 所示(图中以常压下 α-石英结构的总能量为能量零点)。将得到的 E 和 V 代入 Murnaghan 状态方程[14-15],即

$$E(V)=E_0-\frac{B_0V_0}{B'-1}+\frac{B_0V}{B'}\left[\frac{1}{B'-1}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}+1\right] \tag{1}$$

通过拟合,可以得到平衡时的总能量 E_0 和单胞体积 V_0、平衡晶格常数(a、b、c)、体变模量 B_0 及其对压强的一阶导数 B',如表 1 所示。从表 1 中可以看出,计算结果与实验值[7]和其它理论值[16]符合得很好。当以上参数都已知时,不同结构的 SiO_2 在平衡时的状态方程也就得到了。

表 1　3 种结构的 SiO_2 的状态方程参数

Table 1　Parameters of the equation of states for three structures of SiO_2

Structure	Source	a/(nm)	b/(nm)	c/(nm)	B_0/(GPa)	B'
α-quartz	Present work	0.490 50	0.490 50	0.544 87	55.4	3.36
	Experimental result[7]	0.491 60	0.491 60	0.540 54	37.1	6.0
	Calculated result[16]	0.489	0.489	0.549	38.1	3.90
Rutile	Present work	0.419 74	0.419 74	0.269 74	254.7	7.1
	Experimental result[7]	0.418 01	0.418 01	0.266 78	313.0	6.0
	Calculated result[16]	0.414	0.414	0.267	292.0	5.86
$CaCl_2$	Present work	0.419 79	0.419 82	0.269 73	252.5	7.2

3.2　SiO_2 的 α-石英结构—金红石结构—氯化钙结构相变

使用两种方法对 SiO_2 的相变压强进行计算。第 1 种方法:利用 α-石英相和金红石相 SiO_2 的 E-V 曲线的公切线,求出公切线的斜率也就得到了这两个相的相变压强。经过计算,得到相变压强为 6.22 GPa(见图 1)。第 2 种方法:计算 Gibbs 自由能 $G=E+pV-TS$,根据一定温度和压强下最稳定结构的 Gibbs 自由能最低,求出相变压强值,具体方法如下。由于计算是在温度 $T=0$ K 的条件下进行

的，所以 Gibbs 自由能可以写成 $G=E_0+pV$，与焓 $H=E_0+pV$ 的值相等。根据 Murnaghan 方程，可得到压强 p 与体积 V 的关系

$$p=-\frac{\partial E}{\partial V}=\frac{B_0}{B'}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}-1\right] \tag{2}$$

将(2)式代入公式 $G=E_0+pV$，得到

$$G(p)=E_0+\frac{B_0V_0}{B'-1}\left[\left(1+\frac{B'p}{B_0}\right)^{(B'-1)/B'}-1\right] \tag{3}$$

由此得出 SiO_2 的 α-石英结构、金红石结构和氯化钙结构的 Gibbs 自由能 G 与压强 p 的关系曲线，如图 2 所示。图中以常压下 α-石英结构的总能量为能量零点。从图 2 中可以看出，当压强高于6.21 GPa时，具有金红石结构的 SiO_2 处于热力学稳定状态，也就是说，SiO_2 由 α-石英相向金红石相转变发生在 6.21 GPa，这与 Stishov 等人[17]的实验结果 7 GPa 基本一致。

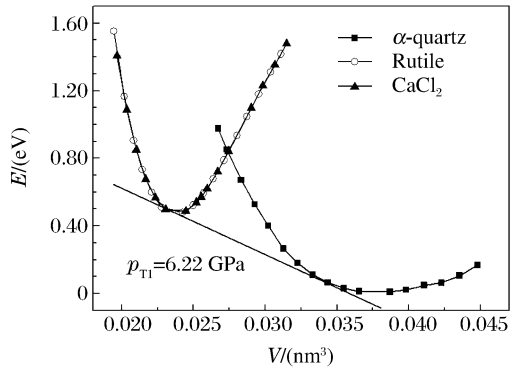


图 1 SiO_2 的能量-体积关系曲线

Fig. 1 Total energy versus volume for SiO_2

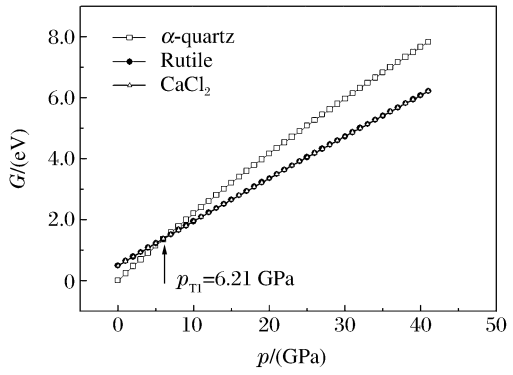


图 2 SiO_2 的 Gibbs 自由能-压强关系曲线

Fig. 2 Gibbs free energy versus pressure for SiO_2

在一定的压强下，对具有氯化钙结构的 SiO_2 的晶格常数和坐标进行优化，使其能量最低，结果发现在计算精度范围为 10^{-9} Hartree/atom 的情况下，氯化钙结构和金红石结构的能量-体积关系相同。这可能是因为，具有氯化钙结构的 SiO_2 的 a、b 相差甚微，而且金红石结构是氯化钙结构在 $a=b$、$u=v$ 下的特殊情况。此外，计算出的两种结构在相同压强下的 Gibbs 自由能也相同，也就是说这两种结构可以共存。Keskar 等人[16]基于局域密度近似(LDA)，分别采用对势和赝势两种方法对 SiO_2 进行了计算，结果表明：从 α-石英结构转变为金红石结构需要的压强大约为 0.5 GPa 或 1 GPa；金红石结构与氯化钙结构可以共存，这两种结构之间不存在相变，这与我们的计算结果一致。

3 种结构的 SiO_2 的相变压强计算结果、实验结果和其它理论计算结果列于表 2。从表 2 中可看出：从 α-石英结构转变为金红石结构的相变压强 p_{T1} 与实验结果[17-18]比较接近；从金红石结构转变为氯化钙结构的相变压强 p_{T2} 与 Keskar 等人[16]的理论计算结果一致，而与Kingma等人[1]的实验结果以及Karki等人[19]用第一性原理自洽赝势方法得到的理论计算结果不相符，这有待于进一步的实验验证。

表 2 SiO_2 的相变压强

Table 2 Transition pressures of SiO_2

p_{T1}/(GPa)			p_{T2}/(GPa)		
Calc.	Calc.(Ref.)	Expt.(Ref.)	Calc.	Calc.(Ref.)	Expt.(Ref.)
6.21	0.5～1[16]	7[17] 9[18]	0	0[16] 47[19]	50[1]

3.3 加压下 α-石英结构 SiO_2 的电子结构计算

采用第一性原理，研究高压下具有 α-石英结构的 SiO_2 的电子结构及其变化规律。计算时，改变晶

格常数 a、b、c 的大小,进行几何优化,得到给定体积下的能量和晶格常数的最优值。再利用 p-V 关系,得到压强与晶格常数、晶格常数的比率及体积之间的变化规律,如图 3～图 5 所示。从图中可以看出:随着压强的增加,晶格常数 a、c 与体积 V 均缓慢下降,并且都接近于线性下降;但是,不同压强下晶格常数之比却呈直线上升的趋势,说明晶胞随压强增加发生畸变,c 轴相对于 a 轴逐渐被拉长。

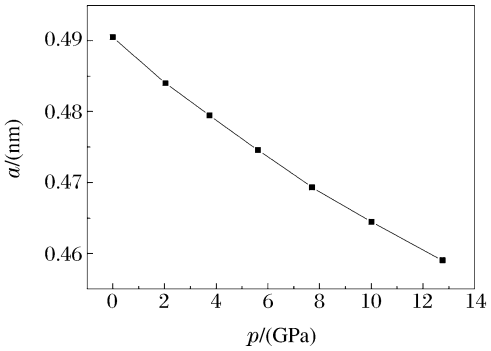


图 3(a)　晶格常数 a 随压强的变化

Fig. 3(a)　Lattice constant a versus pressure p

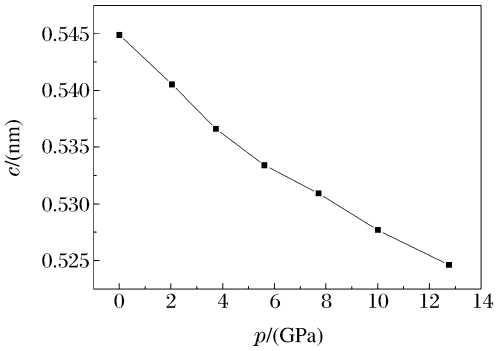


图 3(b)　晶格常数 c 随压强的变化

Fig. 3(b)　Lattice constant c versus pressure p

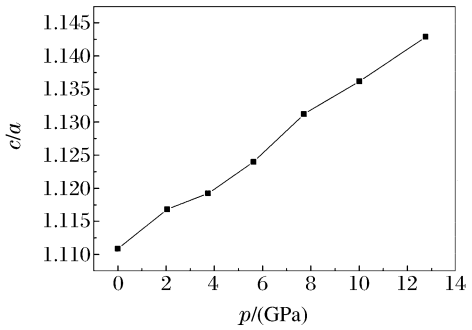


图 4　c/a 随压强的变化

Fig. 4　The dependence of c/a on pressure p

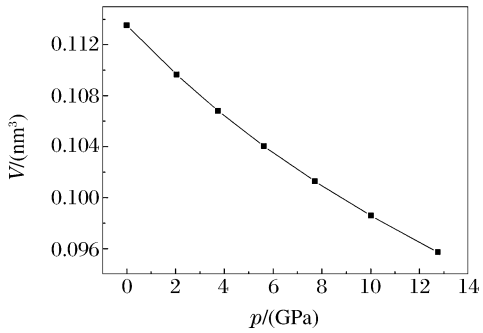


图 5　晶格体积 V 随压强的变化

Fig. 5　The dependence of cell volume V on pressure p

交换相关项使用 GGA 和 HF 的混合近似 B3LYP,计算得到了具有 α-石英结构的 SiO_2 的电子结构。零温常压下,α-石英结构的 SiO_2 的能带和总态密度如图 6 所示,其中 E_F 为费米能级。由图 6 可知,SiO_2 的带隙为10.26 eV,与理论计算值10.1 eV[20]和实验值10.2 eV[21]非常接近,说明具有α-石英

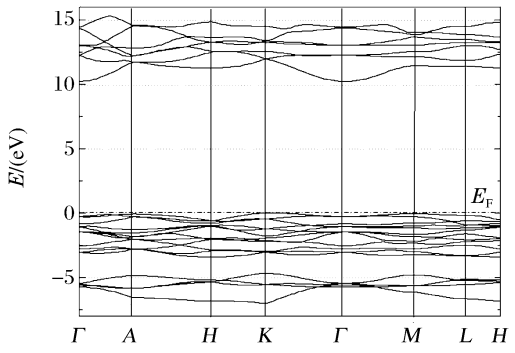


图 6(a)　常压下 α-石英结构 SiO_2 的能带结构

Fig. 6(a)　Band structure of α-quartz structure SiO_2 at ambient pressure

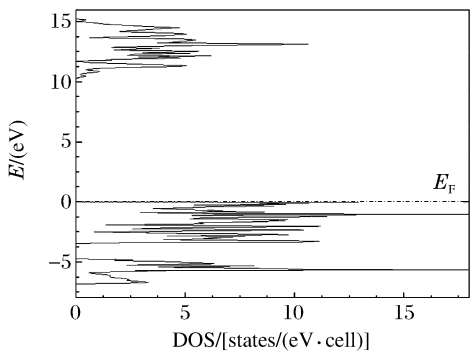


图 6(b)　常压下 α-石英结构 SiO_2 的总态密度

Fig. 6(b)　Total density of state of α-quartz structure SiO_2 at ambient pressure

结构的 SiO_2 是很好的绝缘材料。SiO_2 的价带分为两个区域：－7.0～－4.6 eV 的下价带区，－3.4～0.0 eV的上价带区。从图 6 可以看出，与下价带区和导带区相比，上价带区的能带变化比较缓慢。由有效质量的定义可知，价带空穴具有较大的有效质量。对于处在下价带以下的更低处的能级，由于与费米面附近的能级相互作用较弱，对 SiO_2 的能带结构和性质没有太大的影响，因此这里不作过多讨论。

不同压强下，具有 α-石英结构的 SiO_2 的禁带宽度 E_g 和转移电荷数的计算结果列于表 3。可见：随着压强的增加，带隙不断增加；当压强从零增加到 12.76 GPa 时，从 Si 原子转移到 O 原子的电荷数由 0.85增加到了 0.87。

表 3 不同压强下 α-石英结构 SiO_2 的转移电荷数和带隙变化

Table 3 Variation of charge transfer and band gap of α-quartz structure SiO_2 under different pressures

Pressure /(GPa)	Band gap /(eV)	Charge transfer /(10^{-19} C)	Pressure /(GPa)	Band gap /(eV)	Charge transfer /(10^{-19} C)
0	10.26	1.36	7.71	10.55	1.38
2.04	10.38	1.36	10.01	10.59	1.38
3.74	10.42	1.36	12.76	10.60	1.39
5.62	10.48	1.36			

不同压强下，具有 α-石英结构的 SiO_2 的价带和导带的总态密度如图 7 所示。从中可以看出：随着压强的逐渐增大，价带和导带的态密度均向高能端漂移，价带宽度增加约 0.36 eV，相对强度略有下降，且带内各峰发生了小劈裂，带隙 E_g 明显展宽。从总体上来看，随着压强的增加，费米面、导带顶和价带底的移动效果越来越显著。

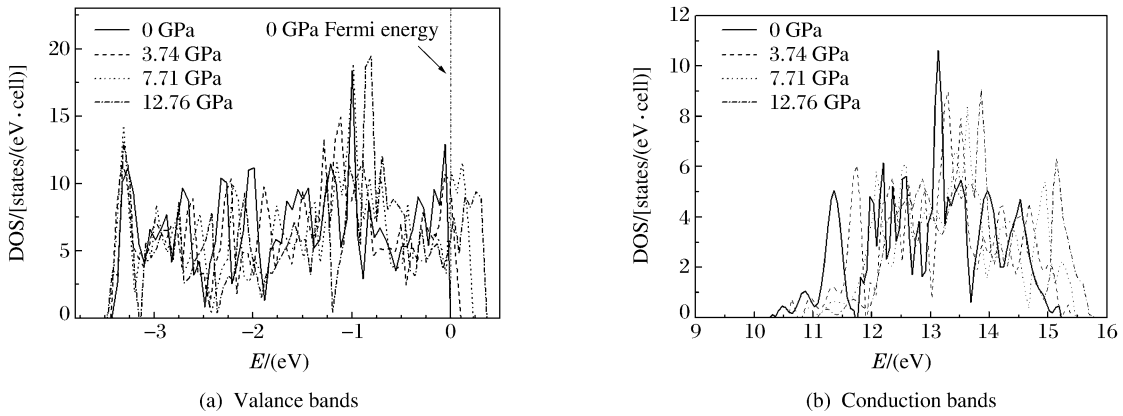


图 7 不同压强下 SiO_2 态密度的变化

Fig. 7 Changes of the total density of states under different pressures

4 结 论

基于 DFT 理论的第一性原理，采用 HF 方法，交换相关项选用 GGA 和 HF 的混合近似 B3LYP，计算了 SiO_2 的α-石英结构、金红石结构和氯化钙结构的物性和相变压强，讨论了常压下 α-石英结构的晶格常数、体变模量、平衡体积和平衡能量。计算结果表明：两种方法预测的 SiO_2 从 α-石英结构到金红石结构的相变压强分别为 6.22 GPa 和 6.21 GPa，与实验结果 7 GPa 和 9 GPa 基本一致；具有金红石结构和氯化钙结构的 SiO_2 在相同体积下能量几乎相等，表明这两种结构可以共存，不存在相变，这与 Keskar 等人的研究结果一致，但与 Karki 等人的实验结果存在较大差异，因此还需进一步的实验验证。对于 SiO_2 在α-石英结构和金红石结构下的晶格常数、体变模量及其对压强的一阶导数、平衡体积和平

衡能量,计算结果与已发表的实验结果和理论计算结果符合较好。由具有 α-石英结构的 SiO_2 的电子结构计算结果可知,加压下能带向高能方向移动,Si—O 键缩短,转移电子数增加,带隙展宽,电荷发生重新分布,也就是说加压下的 SiO_2 具有更好的绝缘性。因此,加压下的 SiO_2 在电子器件、光学仪器等领域具有广阔的应用前景。

References:

[1] Kingma K J, Cohen R E, Hemley R J, et al. Transformation of Stishovite to a Denser Phase at Lower-Mantle Pressures [J]. Nature, 1995, 374(6519): 243-245.

[2] Tsuchida Y, Yagi T. New Pressure-Induced Transformations of Silica at Room Temperature [J]. Nature, 1990, 347: 267-269.

[3] Belonoshko A B, Dubrovinsky L S, Dubrovinsky N A. A New High-Pressure Silica Phase Obtained by Molecular Dynamics [J]. Am Mineral, 1996, 81: 785-788.

[4] Dubrovinsky L S, Saxena S K, Lazor P, et al. Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure Phase of Silica [J]. Nature, 1997, 388(6640): 362-365.

[5] Liu L G, Bassett W A, Sharry J. New High-Pressure Modifications of GeO_2 and SiO_2 [J]. J Geophys Res, 1978, 83: 2301-2305.

[6] German V N, Podurets M A, Trunin R F. Synthesis of a High-Density Phase of Silicon Dioxide in Shock Waves [J]. Sov Phys JETP, 1973, 37: 107-108.

[7] Levien L, Prewitt C T, Weidner D J. Structure and Elastic Properties of Quartz at Pressure [J]. Am Mineral, 1980, 65(9-10): 920-930.

[8] Tsuchida Y, Yagi T. A New, Post-Stishovite High-Pressure Polymorph of Silica [J]. Nature, 1989, 340: 217-220.

[9] Teter D M, Hemley R J, Kresse G, et al. High Pressure Polymorphism in Silica [J]. Phys Rev Lett, 1998, 80(10): 2145-2148.

[10] Nada R, Nicholas J B, McCarthy M I, et al. Basis Sets for *ab Initio* Periodic-Fock Studies of Zeolite/Adsorbate Interactions: He, Ne, and Ar in Silica Sodalite [J]. Int J Quantum Chem, 1996, 60(4): 809-820.

[11] Corno M, Busco C, Civalleri B, et al. Periodic *ab Initio* Study of Structural and Vibrational Features of Hexagonal Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [J]. Phys Chem Chem Phys, 2006, 8(21): 2464-2472.

[12] Jaffe J E, Pandey R, Seel M J. *Ab Initio* High-Pressure Structural and Electronic Properties of ZnS [J]. Phys Rev B, 1993, 47(11): 6299-6303.

[13] Orlando R, Dovesi R, Roetti C, et al. *Ab Initio* Hartree-Fock Calculations for Periodic Compounds: Application to Semiconductors [J]. J Phys: Condens Matter, 1990, 2(38): 7769-7789.

[14] Murnaghan F D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 1944, 30(9): 244-247.

[15] Jaffe J E, Hess A C. Hartree-Fock Study of Phase Changes in ZnO at High Pressure [J]. Phys Rev B, 1993, 48(11): 7903-7909.

[16] Keskar N R, Chelikowsky J R. Structural Properties of Nine Silica Polymorphs [J]. Phys Rev B, 1992, 46(1): 1-13.

[17] Stishov S M, Popova S V. A New Dense Modification of Silica [J]. Geokhimiya, 1961, 10: 837-839.

[18] Lityagina L M, Dyuzheva T I, Nikolaev N A, et al. Hydrothermal Crystal Growth of Stishovite (SiO_2) [J]. J Cryst Growth, 2001, 222(3): 627-629.

[19] Karki B B, Warren M C, Stixrude L, et al. *Ab Initio* Studies of High-Pressure Structural Transformations in Silica [J]. Phys Rev B, 1997, 55(6): 3465-3471.

[20] Maj S. Energy Gap and Density in SiO_2 Polymorphs [J]. Phys Chem Miner, 1988, 15(3): 271-273.

[21] Nitsan U, Shankland T J. Optical Energy Gap in Silicates [J]. EOS, 1976, 57(3): 160.

First Principles Calculation of SiO_2 at High Pressures

HAO Jun-Hua, WU Zhi-Qiang, WANG Zheng,
JIN Qing-Hua, LI Bao-Hui, DING Da-Tong

(*Institute of Physics, Nankai University, Tianjin* 300071, *China*)

Abstract: Total energy of SiO_2 as a function of unit cell volume has been calculated for α-quartz, rutile and $CaCl_2$ structures using the density function theory (DFT) and Hartree-Fork (HF) method. According to the Murnaghan's equation of state, the bulk modulus B_0 and $B'=dB/dp$ for these three structures have been obtained. The calculated results are all in good agreement with experimental and other theoretical data available in the literature, which indicate that SiO_2 will transform from α-quartz structure to $CaCl_2$ structure as pressure increasing, and there is no phase transition between rutile structure and $CaCl_2$ structure, namely they can coexist. By analyzing the changes of the lattice parameters, the electronic density of states, and the band gap under pressure, it is found that in α-quartz SiO_2 the energy band width and charge transfer increase with increasing pressure. Moreover, the Si—O bond length is shortened and the electric charges are redistributed.

Key words: first-principles; phase transition; density functional theory; electronic density of states

第十五届全国高压学术讨论会会议通知

第十五届全国高压学术讨论会将于 2010 年 10 月 11～14 日在河北省秦皇岛市举行，会议由中国物理学会高压物理专业委员会主办，亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室和燕山大学材料科学与工程学院共同承办。

一、会议主题

A. 高压实验及其原位测试技术
B. 高压合成、相变及亚稳相截留
C. 高压下材料物性、结构及状态方程
D. 高压理论和数值模拟计算
E. 冲击压缩与爆轰
F. 高压地球物理
G. 高压生物学

二、会议交流

会议交流方式为大会报告、分组报告(PPT 格式，共 15 min，其中报告 10 min，讨论 5 min)和墙报(Poster，宽 90 cm×高 120 cm)，大会印刷论文摘要集。

参加优秀青年论文评选的申请人(1975 年 1 月 1 日之后出生)，请寄论文全文原稿、身份证复印件和两位同行专家的推荐信。

请于 2010 年 8 月 31 日之前将文章摘要、报告题目、参选优秀论文全文以 word 附件的形式通过电子邮件发送至组委会的电子邮箱：QHD. HP2010@gmail. com，邮件标题：高压会议论文-单位-作者，邮件中请注明专题代码及作者通信地址、电话和常用 E-mail 地址。参加优秀青年论文评选的邮件标题：优秀青年论文-单位-作者。

联系方式

通信地址：河北省秦皇岛市河北大街西段 438 号燕山大学西校区亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室
邮政编码：066004　　电子邮件：QHD. HP2010@gmail. com
电　　话：(0335)8057047　传　　真：(0335)8074545
联 系 人：张春祥、张世良

中国物理学会高压物理专业委员会
第 15 届全国高压学术讨论会组委会
亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室
燕山大学材料科学与工程学院