

稀土锆酸盐焦绿石相结构的第一原理计算

张慧玲, 范群波, 王富耻, 张 锋, 张红松

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘 要: 基于第一原理, 通过计算机模拟, 对新型热障涂层粉体材料, 即焦绿石结构稀土锆酸盐的相结构进行了较为深入的分析。通过比较不同稀土元素的焦绿石结构和 Mulliken 集居数, 找出了由于稀土元素的掺入引起的原氧化锆晶格和原子间作用力的变化趋势, 相关结果对于材料的本征热导率具有重要影响。XRD 图谱和 IR 图谱的实验数据与本研究理论计算结果吻合良好, 证实了本研究所建晶体结构的正确性。

关键词: 焦绿石; 晶格畸变; 原子间作用力

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)S2-0556-04

1 引 言

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 利用陶瓷材料的耐高温、耐腐蚀和低热导性能, 在提高金属热端部件抵抗高温腐蚀能力的同时, 使其能够经受更高的使用温度。目前实际使用的 TBCs 主要采用氧化钇部分稳定氧化锆 (Y-PSZ) 作为其陶瓷层, 工作温度可以达到 1200 °C, 但在更高温度下, Y-PSZ 会发生从单斜相到正方相的转变, 同时伴随体积变化, 导致涂层失效。近年军用发动机涡轮前温度已超过 1800 °C, 预计燃烧室中的燃气温度将达到 2000 °C~2200 °C, 因此开发使用温度更高, 隔热性更好的热障涂层成为急需解决的问题。

研究发现, 焦绿石结构 (Pyrochlore) 稀土锆酸盐热导率低, 同时具有较好的稳定性, 可以应用于 TBCs。焦绿石结构的化学组成可以统一表示为 $A_2B_2O_7$, 属 $Fd\bar{3}m$ 空间群, A 通常为 +3 价或 +2 价, 可以为 La、Gd、Y 等一种或几种元素, B 通常为 +4 价或 +5 价, 可为 Hf、Zr、Ti 等一种或多种元素, 且 A 与 B 的总价数为 7, O 元素也可以为 S、F 等元素所代替。

热障涂层粉体材料的相结构是影响高温稳定性及隔热性能的主要因素, 研究新型焦绿石相稀土锆酸盐首先要分析其相结构, 若通过实验方法筛选则费时费力。本研究主要基于第一原理密度泛函理论, 通过微观层次的模拟, 计算材料相结构, 并根据相结构及集居数等信息分析焦绿石稀土锆酸盐的晶格畸变和原子间作用力。

2 模拟方法

2.1 晶体结构及模型

焦绿石相稀土锆酸盐的晶体结构可以看成萤石结构 (属 $Fm\bar{3}m$ 空间群) 阴阳离子按照一定规则有序排列变化而来, 其 1/8 单胞如图 1a 所示: 3 价的稀土阳离子占据晶体学位置 16d (1/2, 1/2, 1/2) (A 位), +4 价锆离子占 16c (0, 0, 0) (B 位); 氧离子占据 48f ($x, 1/8, 1/8$) 和 8b ($3/8, 3/8, 3/8$) 2 种不同位置, 因此焦绿石也常写为 $A_2B_2O_6O'$, 与萤石相阴离子亚晶格相比, 焦绿石结构的 8a 被氧空位占据。整个晶格结构有两个可变的参数, 分别为表示 O_{48f} 位置的参数 x 和晶格常数 a 。

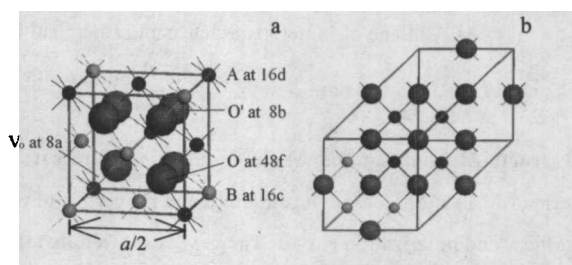


图 1 1/8 焦绿石单胞(a) 初基晶胞(b)

Fig.1 1/8 unit cell of pyrochlore (a), and primitive cell (b)

在计算焦绿石相稀土锆酸盐结构时, 为节省计算资源, 使用初基晶胞, 包含总原子数为 22, 其 a 、 b 、 c 3 轴在立方惯用晶胞中的坐标分别为 $[0, 1/2, 1/2]$ 、 $[1/2, 0, 1/2]$ 、 $[1/2, 1/2, 0]$ (如图 1b)。由于晶格的周期性, 这种变换对计算结果影响不大。

收稿日期: 2007-02-28

基金项目: 北京理工大学优秀青年教师基金 (1040012040101) 资助

作者简介: 张慧玲, 女, 1983 年生, 硕士研究生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68916292

2.2 能量计算

本研究在第一原理密度泛函理论的基础上, 使用 Castep^[1]专业程序计算给定系统的总能和原子受力等相关参量, 得到单点能。交换关联能选择广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE (Perdew Burke Ernzerhof 1996)^[2]形式。晶体中电子波函数由平面波基组展开, 平面波数目由动能截断点来决定, 为使平面波基底的动能截断点不必取太高, 选择超软赝势 (ultrasoft), 用于计算倒易空间波函数的 k 点网格数设置为 $3 \times 3 \times 3$, 自洽场收敛标准设置为 0.0001 eV/atom。由于不同原子核外电子数不同, 在选择动能截断点时要根据晶胞中原子的不同有所变化。含 La、Sm、Gd、Ho、Er 的焦绿石结构单胞动能截断点取 300 eV; 含 Dy 的焦绿石结构单胞动能截断点取 320 eV; 含 Nd、Yb 的焦绿石结构单胞动能截断点取 360 eV; 含 Pr、Eu 的焦绿石结构单胞动能截断点取 390 eV。计算键集居数时, 键长截断点为 3×10^{-10} m。

2.3 理论谱图的计算

通过计算优化结构的 XRD 图谱验证计算结构的可靠性。XRD 图谱计算 $10^\circ \sim 90^\circ$ 之间的部分, 步长设置为 0.05° , X 射线源为 CuK α , ($\lambda_1=1.540562$, $\lambda_2=1.54439$, $I_2/I_1=0.5$)。峰位修正函数选择 Bragg-Brentano^[3]。为了使所计算的 XRD 图谱更接近实验观测的图谱, 综合考虑了仪器宽化及细晶宽化等因素, 使衍射峰的轮廓具有一定宽度, 在对半高宽等参数进行修正时, 采用 Pseudo-Voigt 函数确定各个谱峰的轮廓。

红外吸收谱 (IR) 的理论谱峰是通过 Born 有效电荷 (原子极化率张量 ATP) 和动力学矩阵 (Hessian 矩阵) 的计算得到的。某一个离子的 Born 有效电荷张量是宏观极化对所有晶体学位置相同的离子在宏观电场为零时产生的周期性位移的偏导数。Born 有效电荷张量可以用基于 Gonze^[4]近似的线性响应法 (又称微扰密度泛函理论 (DFPT)) 得到, 或用基于泛数守恒赝势的有限位移法得到。本文 IR 的计算采用初基晶胞模型, 电场的响应收敛标准为 10^{-8} nm³。

3 计算结果与讨论

3.1 La₂Zr₂O₇ 焦绿石相平衡结构

焦绿石晶格中有两个可变结构参量, 分别为晶格常数和 O_{48f} 位置的参数 x , 每个原胞的能量会随着这两个参数的变化而变化, 当能量达到最低时系统处于平衡结构。表 1 列出了 La₂Zr₂O₇ 平衡结构的计算结果, 与通过 Hartree-Fock (HF)^[6] 计算的结果相比更接近实验值^[5], 晶格结构的准确计算为后续工作提供了必要保证。

表 1 La₂Zr₂O₇ 结构的计算结果与实验结果比较

Table 1 Comparison parameter result between experimental^[5] and calculated data^[6] for La₂Zr₂O₇ structure

	$a/\times 10^{-10}$ m	x
Present	10.90	0.3298
Exp	10.805	0.33
HF	10.98	0.3302

理论上认为焦绿石结构 x 值变化范围为 0.3125~0.375, 因为配位多面体的形状会随着 x 值的变化而发生扭曲。当 $x=0.3125$ 时, B 位阳离子形成理想配位八面体, A 位阳离子距 O_{8b} 较近, 配位数为 6, 配位体高度扭曲; 而当 $x=0.375$ 时, A 位阳离子正好处于理想的配位立方体中心, 配位数为 8, 而 B 位阳离子则处于高度扭曲的八面体中心^[7]。图 2 中可以看出 La₂Zr₂O₇ 原胞总能随参数 x 从 0.3125 到 0.375 的变化, x 值为 0.3125 和 0.375 时体系均处于能量较高状态, 总能最小时的 x 值对应系统的平衡状态, 此时 A、B 配位多面体均有扭曲, 并达到相互最协调的效果。从表 1 可看出该方法计算出的 x 值与实验值吻合良好, 有很强可信度。

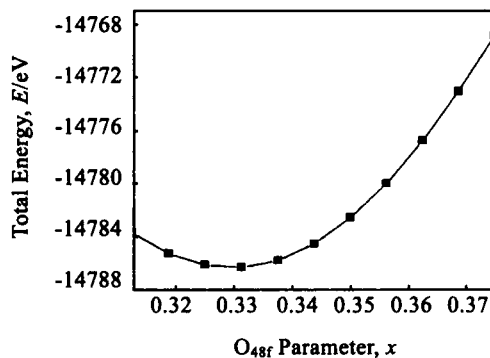


图 2 La₂Zr₂O₇ 总能随 O_{48f} 参数 x 的变化

Fig.2 Effect of 48f oxygen parameter x on the total energy of La₂Zr₂O₇

3.2 稀土锆酸盐焦绿石相结构

在实验测得的晶格常数周围的较大范围 (阴影部分) 内计算体系的能量, 得出各焦绿石相稀土锆酸盐总能随晶格常数变化的关系, 并得到体系能量最低, 即平衡状态下的结构, 如图 3 所示。各晶格常数 a 对应的 x 已通过以上结构优化方法得出, 对于各焦绿石相锆酸盐, 总能均随 a 的增加先减小后增大, 黑线连接的各点对应各焦绿石相能量最小时的晶格常数, 均在实验值附近, 证明了该方法在很大范围内具有可靠性, 所计算出的焦绿石结构可用于后续计算。根据计算结果, 焦绿石相的晶格常数随着原子序数的增加呈减小趋势。

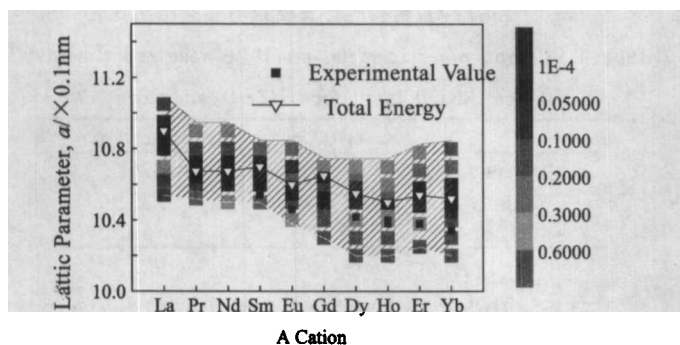


图 3 稀土钨酸盐焦绿石晶格常数

Fig.3 Change of pyrochlorite total energy with lattice parameter

因为原子序数增加，镧系元素的离子半径会不断减小，使晶格内膨胀畸变也减小。另外由于 A、B 位离子尺寸的差异随着原子序数的增加而减小，使得 O_{48f} 向 B 位偏移的程度也有所减少， x 有所增加，更接近 $0.375 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，晶格更接近规则的萤石结构。从图 4 中可以看出随着 a 的增大， x 逐渐减小，并呈线性关系，经拟合 x 、 a 满足：

$$x = 0.55473 - 0.0206a \quad (1)$$

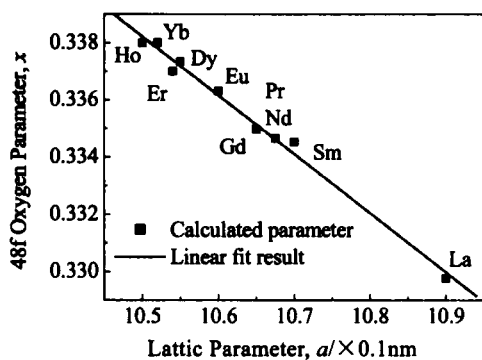
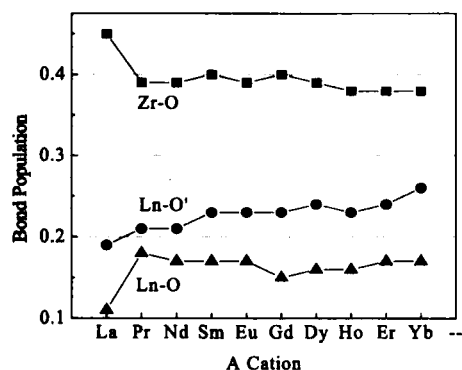
图 4 a 、 x 相互关系Fig.4 Relation between a and x 

图 5 键集居数随 A 位原子序数变化

Fig.5 Effect of A cation on bond population

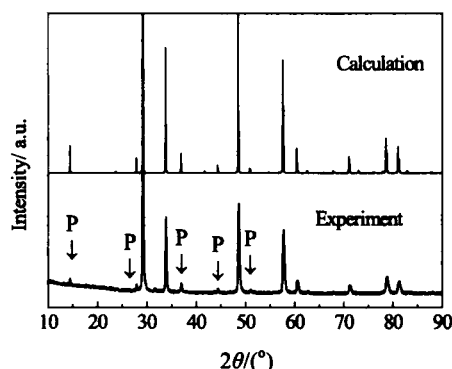
焦绿石晶格结构的变化会引起材料本征热导率的

变化。由于晶体结构越复杂，原子质量差越大，点缺陷浓度越高，对声子的散射作用越剧烈，材料的本征热导率就会越低，因此焦绿石结构的稀土钨酸盐原子序数增加对本征热导率的影响有两方面效果：一方面，原子序数增加，A、B 位原子质量差增加，有降低热导率的趋势；另一方面，由于稀土元素的加入，产生的原立方相氧化钨晶格键长增长，晶格振动频率降低，声子散射加剧，热扩散系数降低等效果，会因为原子序数增加，晶格收缩而有所减小。因此需要从晶格内部键长、键强等特性入手分析晶格的局部结构。

Mulliken 键集居数是反映原子间作用力的有效工具，从 Mulliken 集居数的计算结果（图 5）可以看出在各稀土钨酸盐焦绿石结构中 Zr-O 键最强，Ln-O' 较弱，Ln-O 最弱，该现象是 O_{48f} 偏移引起键长畸变的结果。随着原子序数的增加 Zr-O 键有所减弱，说明其受到 x 增大的影响；Ln-O' 键则有明显增强，说明其受到晶格收缩的影响。而键强最小的 Ln-O 键变化则较复杂，它并未因为晶格收缩，及 x 的增大而明显增强。

3.3 理论图谱

本研究通过计算焦绿石结构的粉末 XRD 图谱，并与实际粉末的 XRD 实验结果进行比较进一步验证结构计算的准确性。图 6 为 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末的 XRD 图谱，可以看出，本文计算出的结构与实际粉末十分吻合，不仅衍射峰位置一一对应，而且峰强与轮廓也较准确。最强峰位于 29.15° ，焦绿石的 5 个特征峰分别在 14.45° 、 27.90° 、 36.95° 、 44.35° 、 50.90° 。XRD 的准确计算为今后新物相的鉴别，以及计算结构准确性的判断打下良好基础。

图 6 焦绿石相 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末 XRD 计算、实验结果比较Fig.6 Comparison between calculated and experimental data for XRD of pyrochlorite $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

本文进一步计算了焦绿石相红外光谱吸收峰的振动频率。利用群论对焦绿石结构晶格波矢 $k=0$ (Γ 点) 处的振动模式进行具体分析^[8]，焦绿石相属 $\text{Fd}3\text{m}(O^7_h)$ 空间群，在 26 个 Γ 点振动模式

($\Gamma=A_{1g}+E_g+2F_{1g}+4F_{2g}+3A_{2u}+3E_u+8F_{1u}+4F_{2u}$) 中, 只有 F_{1u} 具有红外活性, 其中一个对应声学支上模式, 因此最多只有 7 个可观测到的红外振动模。分别对应 B-O 伸缩振动 ν_1 、A-O' 伸缩振动 ν_2 、A-O 伸缩振动 ν_3 、O-B-O 弯曲振动 ν_4 、A-BO₆ 伸缩振动 ν_5 、O-A-O 弯曲振动 ν_6 和 O' -A-O' 弯曲振动 ν_7 ^[9]。其中由于 A-O' 键长比 B-O 大得多, 同时又比 A-O 键短, 因此 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 分别对应了频率最高的 3 个振动模式并且频率由大到小排列。

表 2 列出了本文计算的红外活性振动模式, 并与实验数据进行了对比。与利用 Analytic Interatomic Potential (AIP) 法计算的 IR 振动模式相比, 本文的计算结果更加准确。虽然由于 IR 较易受温度等环境因素的影响使计算值与实验值产生误差, 但 IR 的计算仍能对相结构的判定及作用力分析起到很大帮助。

表 2 焦绿石 La₂Zr₂O₇ IR 计算、实验结果比较
Table 2 Comparison between calculated and experimental data by IR

IR/cm ⁻¹	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Present	532	471	358	228/209	156	136
Exp ^[9]	518	412	352	244/208	176	140
AIP ^[10]	540	424	340	271	160	120

4 结 论

稀土锆酸盐焦绿石相是由稀土元素代替原萤石结构的立方相氧化锆的特定位置, 并且发生一定晶格膨胀和原子位置偏移而形成的。添加稀土元素后 O_{48f} 靠近 Zr⁴⁺, 晶格中的配位体发生畸变。

在镧系收缩的作用下, 晶格常数随着原子序数的增加而减小, 并引起键集居数的变化, 说明原子间作用力随之变化。结构上的变化将引起包括热导率在内的一系列性能上的变化, 具体关系有待进一步研究。

对于所分析出的焦绿石结构, 通过计算理论 XRD 和 IR 光谱进行验证, 计算结果与实验值及其它理论计算结果对比, 具有准确性。同时作为在实验中分析晶体结构及原子间作用力的有效方法, 两种理论图谱的准确计算可为今后材料的鉴别与分析提供帮助。

参考文献 References

[1] Segall M D, Lindan P J D *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14(11): 2717
[2] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77: 3865
[3] Wilson A J C. *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffraction*[M]. Eindhoven: Philips Technical Library, 1963
[4] Gonze X. *Phys Rev B*[J], 1997, 55: 10337
[5] Tabira Y, Withers R. *Philos Mag A*[J], 1999, 79 (6): 1335
[6] Saunders V R, Dovesi R, Roetti C *et al. Crystal 98 user's Manual*[M]: Torino: University of Torino, 1998
[7] Faucher M, Caro P. *J Solid State Chem*[J], 1975, 12 (1-2): 1
[8] Gupta H C, Brown S, Ranibi N *et al. J Phys Chem Solids*[J], 2002, 63: 535
[9] Subramanian M A, Aravamudan G, Subba Rao G V. *Prog Solid State Chem*[J], 1983, 15(2): 55
[10] Chartier A, Meis C, Crocombette J P *et al. Phys Rev B*[J], 2003, 67(13): 174102

First-Principle Calculations of Rare Earth Pyrozoirconate Structure

Zhang Huiling, Fan Qunbo, Wang Fuchi, Zhang Feng, Zhang Hongsong
(Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The structures of novel thermal barrier coating (TBC) materials, i.e. rare earth pyrozoirconate, were analyzed based on first-principles through computer simulation. Pyrochlore structures with different rare earth elements, as well as Mulliken populations, were compared to find out the effect of rare earth elements on zirconia lattice distortion and interatomic action force, which have great influence on the intrinsic thermal conductivity. The calculated results are in good agreement with experimental results of XRD and IR, so the calculated structures are proved to be correct. The present modeling method and results can help to predict some essential thermal property, and contribute to the theory of selection, as well as design of TBC.
Key words: pyrochlore; lattice distortion; interatomic action force

Biography: Zhang Huiling, Candidate for M., Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-010-68916292, E-mail: huiling66@sohu.com