

# CaO 结构的第一性原理研究

邱子杰 黄佳炜

(福州大学 物理与信息工程学院、微电子学院)

## 摘 要

基于氧化钙在各个领域有广泛的应用，需求量不断增大，本文对氧化钙的能带结构，态密度及电子结构进行了系统的研究。采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势理论方法对晶体进行了理论计算与分析。优化后所得晶格常数与实验值基本一致。研究结果表明 CaO 晶体属于直接带隙绝缘体，带隙值为 4.578 eV，Ca 与 O 之间的电子云重叠比 Ca 与 Ca 之间的强，使得 Ca—O 共价键强于 Ca—Ca 键。

**关键词：**CaO、电子结构、第一性原理、晶体结构

## 1 引言

金属氧化物是一类在催化作用、微电子和光电设备等领域应用广泛的材料<sup>[1-4]</sup>，其中碱土金属氧化物是地球地下幔的重要成分，是一种广泛应用的工业科学技术基础材料<sup>[5-6]</sup>。氧化钙 (CaO) 便是其中的一种。氧化钙俗称生石灰，微溶于水不溶于醇，可溶于酸、甘油等溶剂。主要应用于水泥、玻璃、陶瓷行业，也经常作为制药、非铁金属、肥料、皮革等多种领域的无机填料口，在实验室中经常用于氨气的干燥、醇类脱水、制备过氧化钙等，因此氧化钙一直受到广泛的研究关注。近年来，CaO 的用途不断发展，应用领域不断扩大，需求量逐渐增加。因此，不同条件下 CaO 晶体的电子结构和光学性质有待进一步研究。目前，通过掺杂改变 CaO 带隙和光电性质的研究已有报道。大量实验和理论研究证明，施加压强和掺杂都能够有效改变材料的带隙和光电性质，而通过施加压强调控 CaO 光电性质的报道却少有涉及<sup>[7-9]</sup>。本研究通过密度泛函理论对 CaO 的能带结构、态密度进行计算分析，以期为后续实验研究提供一定的理论依据。

## 2 模型构建和计算方法

### 2.1 模型构建

本研究选用的模型是 CaO 晶体，为离子晶体结构，属于 FM-3M 空间群，几何优化后晶格常数为  $a=b=c=0.4810$  nm。本研究选用 CaO 原胞作为研究对象，其结构如图 1 所示。由图 1 可以看出，CaO 原胞中共有 2 种原子。1 中绿色球代表 Ca 原子，红色球代表 O 原子。

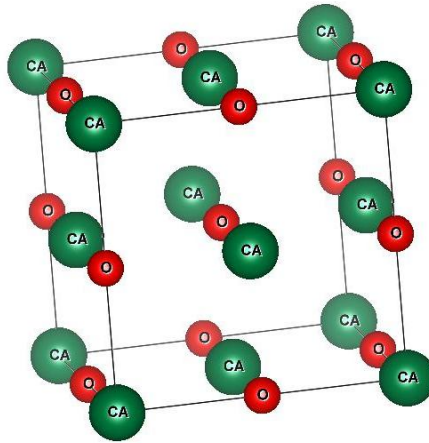


Figure 1: CaO 的晶胞结构图

### 2.2 计算方法

基于第一性原理，利用 Materials Studio 软件包中的 CASTEP(cambridge sequential total energy package) 完成计算。采用基于平面波基组的超软赝势 (ultrasoft pseudo potential) 描述离子实和价电子之间的相互作用势，选取  $O(2s^22p^4)$  和  $Ca(3s^23p^64s^2)$  组态电子作为价电子，其他轨道电子作为离子实，电子波函数采用平面波基组展开。交换关联能选用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 处理，为保证计算的精确性，优化收敛的容许条件设为：原子间的相互作用小于  $0.1$  eV/ m, 分应力小于  $0.02$  GPa, 自洽计算的公差容许值为  $5.0$  eV/atom. 原胞中的价电子波函数用平面波基矢展开并设平面波的截断能为  $400$  eV, 迭代收敛准确度为  $10^{-4}$  eV, 选取广义梯度近似处理交换关联能部分，交换关联势计算采用 (PerdewBurker Ernzerhof,PBE) 提出 GGA, 采用超软赝势计算总能量在倒易空间中进行，布里渊区积分采用  $4 \times 4 \times 4$  的 Monkhorst-Pack 方法。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 体系优化

为了得到体系的稳定结构，在 CaO 实验晶格常数值<sup>[10]</sup> 附近对原胞体积和总能量进行了优化计算。通过计算这些不同原胞体积下体系的总能量，得出了 CaO 的晶格常数 a、b、c。表 1 是 CaO 正交相结构优化后的晶格常数。

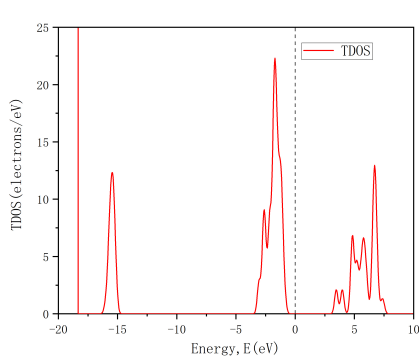
Table 1: CaO 正交结构优化后的晶格常数

物理参量	实验值	理论值	误差 %
a/nm	0.4834	0.4810	0.49%
b/nm	0.4834	0.4810	0.49%
c/nm	0.4834	0.4810	0.49%

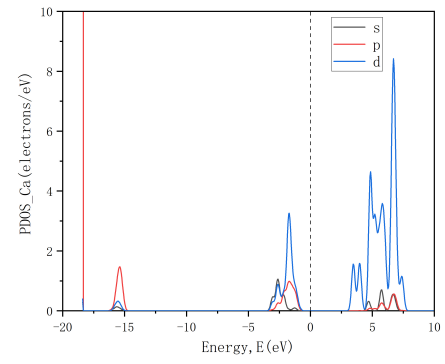
由表 1 可看出，几何优化后得到的理论晶胞参数与实验值非常接近。这也保证了计算结果的可靠性。

#### 3.2 电子结构

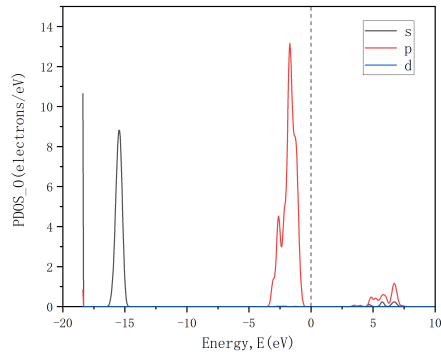
从图 2(a) 可以看到 CaO 的总态密度具有约 4.578 eV 的带隙。费米能级以下部分是价带，而费米能级以上部分则为导带。其中这些价带被分为多个成键峰，这些成键峰主要由 Ca-p, Ca-d 和 O-p, O-s 轨道杂化来形成。从 CaO 总态密度和各原子分态密度图中，我们还可以看出，CaO 的价带分为下述个部分：-20 ~ -14.85 eV 处的峰值主要由 O 的 s 态贡献，同时 Ca 的 p 态也有少量贡献。带价顶部主要由 Ca 的 d 态贡献，并参杂 O 的 p 态。带价底部的态密度主要由 O 的 p 态贡献，并掺杂 Ca 的 d 态。



(a) CaO 的总态密度图



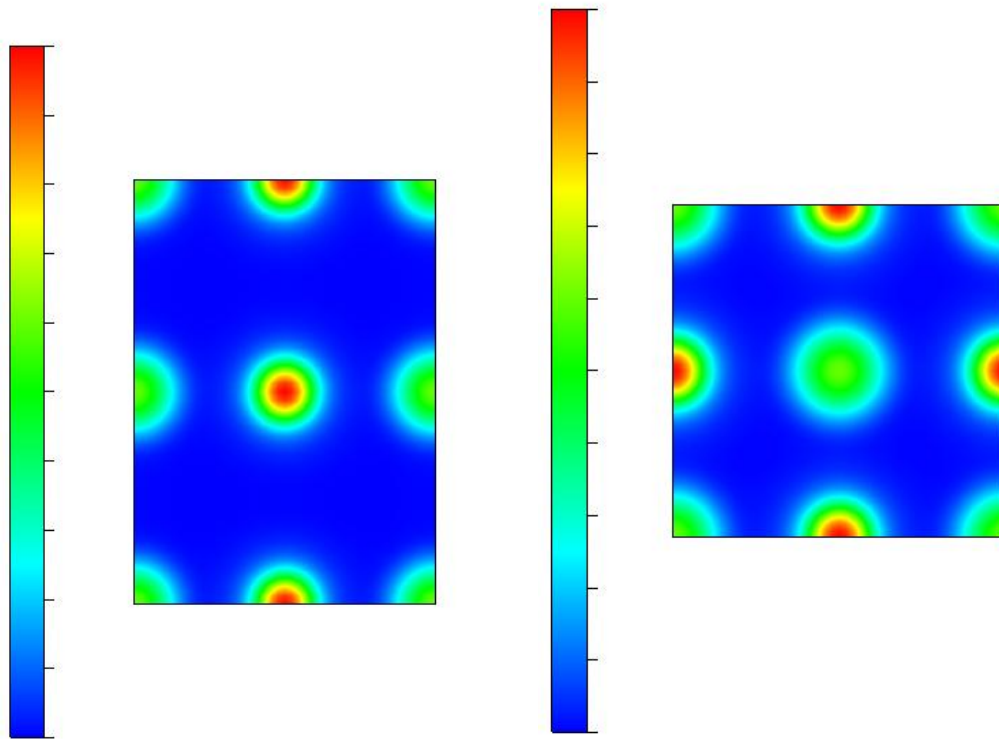
(b) Ca 的分波态密度图



(c) O 的分波态密度图

Figure 2: CaO 的态密度图

为了深入理解 CaO 的成键特性，进一步计算了其电荷密度，并对其各个方向做出了对应的截面图 3，其中中间原子带有红色的点的为 O，没有带有红色点的为 Ca。



(a) CaO 晶胞体对角面截面

(b) CaO 晶胞侧面截面

Figure 3: CaO 的电荷密度分布

从图 3(a) 和 3(b) 可以看到 Ca 原子的电子云与相邻的 O 原子之间发生强烈的杂化，且 Ca 与 O 之间的电子云重叠比 Ca 与 Ca 之间的强，表明 Ca—O 共价键强于 Ca—Ca 键。

### 3.3 能带结构

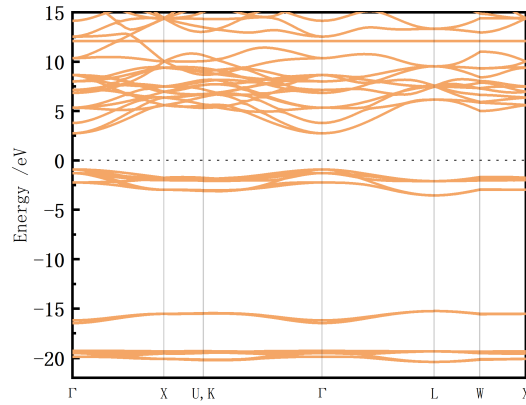


Figure 4: CaO 晶体的能带结构

图 4 是 CaO 的正交相的能带结构图, 图中选取零点为费米能级。从图 4 可以看出, 对于正交相的 CaO 结构, CaO 的价带顶和导带底均位于  $\Gamma$  点, 因此 CaO 是一种直接带隙绝缘体。计算得到 CaO 的带隙值为 4.578 eV。这与实验值 7.1 eV<sup>[11]</sup> 存在一定差距, 这种差异主要来源于 GGA 交换关联函数低估了体系激发态电子间的关联作用, 但此差异并不影响对计算结果的定性分析。

## 4 结论

本研究采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势理论方法, 对不同压强下 CaO 的能带结构、态密度进行理论计算与分析, 结果表明:

1. 晶体优化后所得晶格常数与实验值较为吻合。经过对能带结构和态密度的分析表明 CaO 晶体属于直接带隙绝缘体, 带隙值为 4.578 eV, 其价带顶和导带底分别由 Ca—d 轨道和 O—p 轨道贡献。
2. CaO 的成键特性中, 由于 Ca 原子的电子云与相邻的 O 原子之间发生强烈的杂化, 且 Ca 与 O 之间的电子云重叠比 Ca 与 Ca 之间的强, 使得 Ca—O 共价键强于 Ca—Ca 键。

---

## 参考文献

- [1] DAI W, SHUI ZH, LI K, et al. First-principle investigations of CaO (100) surface and adsorption of H<sub>2</sub>O on CaO (100)[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2011, 967(1):185-190.
- [2] GHEBOULI B, GHEBOULI M A, FATMI M, et al. First-principles calculations of structural, elastic, electronic and optical properties of XO( $X = Ca, Sr$  and  $Ba$ ) compounds under pressure effect[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2010, 13(2): 92-101.
- [3] DUAN Y, QIN L, TANG C, et al. First-principles study of ground-and metastable-state properties of XO( $X = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn$  and  $Cd$ )[J]. Eur Phys J B, 2008, 66(2): 201-209.
- [4] ANDREW J L, DAVID M F, DAVID O S, et al. Structural, energetio and electronic properties of (100) surfaces for alkaline earth metak oxides as calculated with hybrid density functional theory[J].Surface Science, 2015, 642: 58-65.
- [5] SU M X, YANG R, LI M. Biodiesel production from hempseed oil using alkaline earth metal oxides supporting copper oxide as bifunctional catalysts for transesterification and selective hydrogenation[J].Fuel, 2013, 103( 1 ): 398-407.
- [6] WANG Z Y, LI X H, ZHANG Y, et al. Effect of alkaline-earth metal oxides on Cu/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for vapor-phase synthesis of 3-methylindole from glycerol and aniline[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(7): 1139-1145.
- [7] STAUDENRAUS J, EISENMENGER W. Fibre-optic probe hydrophone for ultrasonic and shock-wave measurements in water[J].Ultrasonics, 1993, 31(4): 267-273.
- [8] LIJ, ZHOU X. A time-resolved single-pass technique for measuring optical absorption coefficients of window materials under 100 GPa shock pressure[J]. Review of Scientific Instruments, 2008,79(12); 123107.
- [9] RAVINDRAN P, DELIN A, AHUJA R, et al. Optical properties of monoclinic SnI<sub>2</sub> from relativistic first-principles theory[J]. Physical Review Ri Condensed Matter 1997,56(11),6851,6861

- 
- [10] <http://condmatt.iphy.ac.cn/XRD/home>
- [11] 邢美静, 梁凯, 姚倩倩, 等. 单轴应变下 CaO 和 SrO 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. 天津师范大学学报 (自然科学版), 2016, 36(3): 21-27. DOI:10.3969/j.issn.1671-1114.2016.03.005.
- [12] 刘峰斌, 陈文彬, 崔岩, 等. 活性质吸附氢修饰金刚石表面的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2016, 65(23): 236802-1-236802-9. DOI:10.7498/aps.65.236802.
- [13] 李洛阳, 吴苗苗, 刘洋, 等. CaO 结构表面性质的第一性原理研究 [C]. //中国矿业大学首届研究生教育发展论坛论文集. 2018:137-144.
- [14] LOGSDAIL, ANDREW J., MORA-FONZ, DAVID, SCANLON, DAVID O., et al. Structural, energetic and electronic properties of (100) surfaces for alkaline earth metal oxides as calculated with hybrid density functional theory[J]. Surface Science: A Journal Devoted to the Physics and Chemistry of Interfaces, 2015, 642(Dec.): 58-65. DOI:10.1016/j.susc.2015.06.012.
- [15] 刘亮, 洪迪昆, 冯于川, 等. CaO 基 CO<sub>2</sub> 吸附剂掺杂/负载活性组分的第一性原理 [J]. 燃烧科学与技术, 2017, 23(5): 412-417. DOI:10.11715/rskxjs.R201704006.
- [16] 韦柳婷, 童张法, 吴东海, 等. 氧化钙 (100)、(110) 和 Ca-terminated(111) 表面性能的第一性原理研究 [J]. 广西科学, 2015, 22(6): 670-674, 680. DOI:10.3969/j.issn.1005-9164.2015.06.018.