

单斜相 HfO_2 薄膜弹性常数的第一性原理计算

蔺 玲 邵淑英 李静平

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 用电子束蒸发沉积在 K9 玻璃基底上镀制 HfO_2 薄膜, 沉积温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 蒸发速率为 0.03 nm/s 。由 X 射线衍射谱可知薄膜出现明显结晶, 且为单斜相和正交相混合结构, 其中单斜相占明显优势。用 Jade5 软件分析得到单斜相 HfO_2 的晶格常数 a, b, c 以及晶格矢量 a 和 c 之间的夹角 β 。基于得到的晶格常数建立了单斜相 HfO_2 薄膜的晶体结构模型。同时建立固态单斜相 HfO_2 的晶体结构模型进行对比。通过密度泛函理论(DFT)框架下的平面超软赝势法, 采用两种不同的交换关联函数: 局域密度近似(LDA)中的 CA-PZ 和广义梯度近似(GGA)中的质子平衡方程(PBE), 计算了薄膜态和固态单斜晶相 HfO_2 的弹性刚度系数矩阵 C_{ij} 和弹性柔度系数矩阵 S_{ij} , Reuss 模型、Voigt 模型和 Hill 理论下的体积模量和剪切模量, 材料平均杨氏模量和泊松比。此外还计算得到薄膜态和固态单斜晶相 HfO_2 在不同方向上的杨氏模量。

关键词 薄膜; 单斜晶相; HfO_2 薄膜; 弹性常数; 第一性原理

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0131001

First Principles Calculation of Elastic Constants of Monoclinic HfO_2 Thin Film

Lin Ling Shao Shuying Li Jingping

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Shanghai 201800, China)

Abstract HfO_2 films are deposited by electron beam evaporation at a deposition rate of 0.03 nm/s and deposition temperature of $200\text{ }^\circ\text{C}$ on K9 glass substrates. The films are observed to show a mixed structure of monoclinic and orthorhombic phase through X-ray diffraction and monoclinic phase is of obvious advantages. The structure parameters a, b, c and angel β of monoclinic HfO_2 films are obtained using Jade5 software, based on which the crystal structure model is built. While solid crystal monoclinic HfO_2 model is built to compare with the thin film one. Elastic stiffness constants of monoclinic HfO_2 thin film and solid crystal are investigated using the plane waves ultrasoft pseudopotential technique based on the density functional theory (DFT) under two different exchange correlation functions of local density approximation (LDA) CA-PZ and generalized gradient approximation (GGA) PBE. Reuss, Voigt and Hill theories are used to estimate the bulk, shear and average Young's moduli and Possion ratio for polycrystalline HfO_2 thin film and solid crystal. In addition, the Young's moduli in different orientations are also calculated.

Key words thin films; monoclinic; HfO_2 thin film; elastic constant; first principle

OCIS codes 310.4925; 260.1180; 260.1960

1 引 言

二氧化铪(HfO_2)薄膜因为具有较高的硬度、较好的机械稳定性与热稳定性、优良的介电性能和高激

光损伤阈值而被广泛应用于微电子薄膜、光学薄膜等领域。 HfO_2 是一种陶瓷材料, 在常温常压条件下, 其稳定结构是单斜相的 HfO_2 , 空间群的国际符

收稿日期: 2012-07-06; 收到修改稿日期: 2012-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(10704078)资助课题。

作者简介: 蔺 玲(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事薄膜残余应力方面的研究。E-mail: linling@siom.ac.cn

导师简介: 邵淑英(1975—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事薄膜应力方面的研究。E-mail: shaoshuying@siom.ac.cn

(通信联系人)

号是 $P2_1/c(14)$, 随着温度的升高, 在约 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 时相变成对称性为 $P4_2/nmc(137)$ 的四方相结构, 当温度高于 $2500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 转变成具有氟化钙结构 [$F_m3m(14), 225$] 的立方相 HfO_2 。 HfO_2 还有两个高压相, 都属于正交晶系, 表示为 Orth-I 和 Orth-II, 对称性分别为 $Pbca(61)$ 和 $Pmnb(62)$ [1]。

目前, 对 HfO_2 的研究主要集中在光学和电学性能的测试方面, 力学性能方面尤其是单斜相的力学性能方面的报道则相对较少, 特别是 HfO_2 薄膜的弹性常数研究方面更是鲜有报道。国外 Terki 等 [2] 采用全势线性缀加平面波法 (FPLAPW), 优化了立方晶相 HfO_2 的几何结构, 计算了立方晶相 HfO_2 的电子结构和弹性常数, Caravaca 等 [3] 采用基于赝势和局域密度近似的 SIESTA 方法, 计算了在不同空间群 ($P2_1/c$ 、 $Pbca$ 、 $Pnma$ 、 F_m3m 、 $P4_2/nmc$ 和 $Pa3$) 下 HfO_2 的电子结构和弹性常数, Ponce 等 [4] 在 Caravaca 工作的基础上, 采用从头计算的方法研究了 HfO_2 在立方和正交相下的弹性常数。

国内刘其军等 [5] 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波超软赝势法计算了四方晶相 HfO_2 的电子结构和弹性常数。Wu 等 [6] 采用基于密度泛函微扰理论 (DFPT) 框架下局域密度近似 (LDA) 的 Troullier-Martins (TM) 赝势法和 Hartwigzen-Goedecker-Hutter (HGH) 赝势法以及广义梯度近似 (GGA) 的 TM 赝势法计算了单斜相 HfO_2 晶体的弹性刚度系数和弹性常数。但是, 对 HfO_2 薄膜弹性常数尤其是弹性各向异性的分析并未涉及。

本文同时建立单斜晶相 HfO_2 薄膜态和固态晶体结构模型, 通过 DFT 的平面波超软赝势法, 采用两种不同的交换关联函数: LDA 中的 CA-PZ 和 GGA 中的质子平衡方程 (PBE), 计算得到了两者的弹性刚度系数, 并计算了 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 和 $[110]$ 方向的杨氏模量, 为研究光学薄膜力学特性的学者提供了计算方法。在针对薄膜力学性质的研究中不少地方需要用到薄膜的弹性模量和泊松比, 如用 X 射线衍射掠入射方法测量薄膜的微观应力。相关研究人员可使用此种方法计算得到相关薄膜的弹性常数、杨氏模量和泊松比等参数, 以更加精确地计算出所需要的参数。

2 实验计算方法和模型

2.1 实验方法

HfO_2 薄膜样品在 Leybold 真空镀膜机中采用电子束蒸发沉积方法镀制。基底材料选用 $\Phi 30\text{ mm} \times$

3 mm 的 K9 玻璃基片, 本底真空度为 $9 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 沉积压强为 $5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, 沉积温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 沉积速率为 0.03 nm/s , 在 355 nm 波长下镀制, 厚度为 350 nm 。

采用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO 多功能衍射仪分析薄膜的物相, 得到 X 射线衍射谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, HfO_2 薄膜明显结晶, 为单斜相和正交相混合结构, 其中单斜相占明显优势。

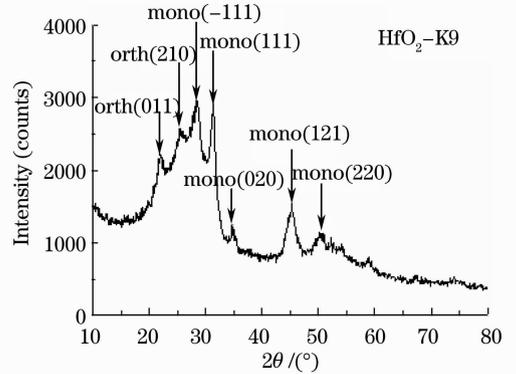


图 1 HfO_2 薄膜样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of HfO_2 specimen

用 Jade5 软件分析 HfO_2 样品薄膜的 X 射线衍射谱图, 可以得到单斜晶系 HfO_2 薄膜样品的晶格常数 a 、 b 、 c 及晶格矢量 a 和 c 之间的夹角 β , 如表 1 所示。(LDA)CA-PZ 和 (GGA)PBE 代表在这两种不同函数理论下结构优化后的值。Average 是样品 HfO_2 薄膜的各晶格常数平均值, Solid 为文献 [7] 提供的固态单斜晶系 HfO_2 晶体的各晶格常数理论估算值, 根据此二者可以建立单斜相 HfO_2 晶体结构模型, 如图 2 所示。从表 1 可以看出结构优化前, 薄膜态单斜相 HfO_2 的晶格常数 a 、 b 、 c 均比固态单斜相 HfO_2 对应晶格常数略大, 而夹角 β 要比固态 HfO_2 的小。这是因为镀制的 HfO_2 薄膜样品中不仅仅含有单斜相 HfO_2 , 还有正交相 HfO_2 。经过结构优化后两者差距明显减小, 具体关于 (LDA)CA-PZ 和 (GGA)PBE 这两种不同函数理论下的结构优化结果分析见 2.3.2 节。

单斜相 HfO_2 中铪原子是七配位的, 氧原子分为两种: 1) 三配位 (O_1); 2) 四配位 (O_2)。图 2 中灰色的大球和黑色的小球分别代表氧原子和铪原子 [6]。

2.2 计算方法

CASTEP 软件可以用来研究一个系统的表面化学特性、结构特性、带结构、态密度、光学特性、电荷密度的空间分布及其波函数。另外, CASTEP 也

表 1 HfO₂ 薄膜样品和固态 HfO₂ 的晶格常数 a 、 b 、 c 及晶格矢量 \mathbf{a} 和 \mathbf{c} 之间的夹角 β 及其与建模后在 (LDA)CA-PZ 和 (GGA)PBE 理论下优化的结果对比

 Table 1 Lattice constants a , b , c and angle β between vectors \mathbf{a} and \mathbf{c} of HfO₂ thin film specimen and solid crystal, and the comparison of the result after being geometrically optimized under (LDA)CA-PZ and (GGA)PBE theories

	$a / (0.1 \text{ nm})$	$b / (0.1 \text{ nm})$	$c / (0.1 \text{ nm})$	$\beta / (^\circ)$
Film 1	5.10288	5.18715	5.28816	99.3884
Film 2	5.11392	5.17325	5.29129	98.6064
Film 3	5.11985	5.19414	5.28974	99.1789
Average	5.1216	5.1725	5.2889	99.2630
(LDA)CA-PZ	5.2388	5.3491	5.3809	99.5962
(GGA)PBE	5.3431	5.4082	5.5064	99.8820
Solid ^[7]	5.08	5.19	5.22	99.77
(LDA)CA-PZ	5.2308	5.3568	5.3590	99.4635
(GGA)PBE	5.3494	5.4031	5.5111	99.9647

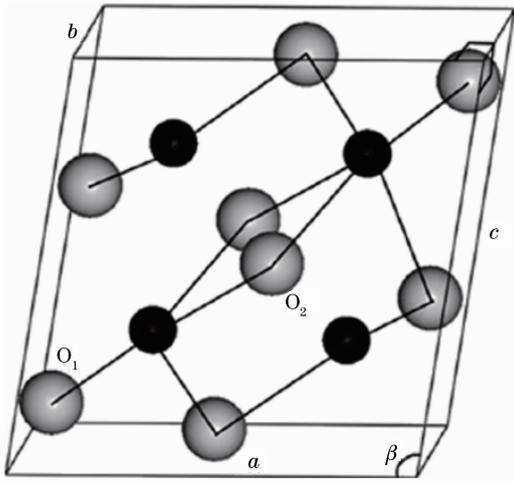

 图 2 HfO₂ 单斜相晶体结构图

 Fig. 2 Structure of the monoclinic phase HfO₂

可以用来计算晶体的弹性常数及相关的力学特性,如泊松比、体积模量和杨氏模量等。它的理论基础是 DFT 在 LDA 或是 GGA 的版本:利用平面波赝势方法,将离子势用赝势替代,电子波函数用平面波基矢组展开,电子-电子相互作用的交换和相关势由 LDA 或 GGA 进行校正。DFT 所描述的电子气体交互作用被认为对大部分的状况都是够精确的,并且它是唯一能实际有效分析周期性系统的理论方法。利用 CASTEP 模块计算薄膜态和固态二氧化铪晶体的弹性常数,并计算出杨氏模量和泊松比。

由广义胡克定律可知,在弹性范围内,晶体的弹性刚度张量 \mathbf{C}_{ijkl} 和弹性柔度张量 \mathbf{S}_{ijkl} 与应力张量 $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ 和应变张量 $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}$ 的关系分别为

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \mathbf{C}_{ijkl} \boldsymbol{\varepsilon}_{kl}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \mathbf{S}_{ijkl} \boldsymbol{\sigma}_{kl}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{C}_{ijkl} 和 \mathbf{S}_{ijkl} 统称为弹性常数,一般情况下 $\mathbf{C}_{ijkl} \neq \mathbf{S}_{ijkl}^{-1}$, 弹性刚度矩阵和弹性柔度矩阵互为逆矩阵,可以

按照逆矩阵的一般方法进行换算^[8]:

$$[\mathbf{C}] = \frac{[\mathbf{S}]^*}{|\mathbf{S}|}. \quad (2)$$

从(1)式可知,弹性常数具有 81 个分量,但是由于应力和应变变量的对称性及应变能的存在,独立的弹性常数分量只有 21 个。对于单斜晶体,独立的弹性常数变为 13 个,分别为 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 、 C_{15} 、 C_{25} 、 C_{35} 、 C_{46} , 这些弹性常数可以通过对优化的原胞施加作用力引起变形而获得。在小变形情况下,将弹性应变能 U 在平衡点处按泰勒公式展开,同时略去三阶以上的项,可以得到

$$U(\boldsymbol{\varepsilon}_i) = U_0 + \left(\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} \right)_0 \boldsymbol{\varepsilon}_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i \partial \boldsymbol{\varepsilon}_j} \right)_0 \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\varepsilon}_j. \quad (3)$$

由于在平衡点处应力、应变和应变能均为 0, 故 $U_0 = 0$, $\left(\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} \right)_0 = 0$, 则(3)式可简化为

$$U(\boldsymbol{\varepsilon}_i) = \frac{1}{2} C_{ij} \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\varepsilon}_j, \quad (4)$$

式中 $C_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i \partial \boldsymbol{\varepsilon}_j} \right)_0$ 。通过(4)式,可知单斜晶体的应变能与弹性常数的关系。由(4)式便可以利用第一性原理计算原胞在发生形变时的结合能曲线,通过求解结合能曲线在平衡点处的二阶微商求出各独立弹性常数。给优化后的晶格施加微小的应变,分别计算施加应变后的体系的总能量,从而得到应变和能量的曲线,最后根据公式可以计算出杨氏模量、弹性常数等。

2.3 计算任务的设置

在 CASTEP 中进行任务设置,主要是通过 CASTEP 应用窗口中的工具条之一“Calculation”来进行。可以更改工具框中的相应选项,来配置诸如

“电子选项”、“结构优化选项”和“电子和结构性质选项”等。这几个选项是运用 CASTEP 进行性质计算研究时非常重要的技术参数。

2.3.1 电子选项的设置

在利用 CASTEP 做有关能量、动力学、结构优

化、弹性常数、过渡态等计算时,必须对电子选项进行设置。在电子选项中主要有 SCF 收敛精度、 k 点取样精度、截断能等的设置,现有的默认设置分为差、中等、好、超好 4 个等级,其对应的收敛精度如表 2 所示,对于截断能,不同的元素有不同的默认值。

表 2 电子选项精度设置

Table 2 Accuracy setting in electronic option

Value	Coarse	Medium	Fine	Ultra-fine
SCF tolerance / (eV/atom)	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}
k -point separation / nm^{-1}	0.7	0.5	0.4	0.4
Energy cutoff	Coarse	Medium	Fine	$1.1 \times \text{Fine}$

对 HfO_2 晶体结构模型进行结构几何优化时,选取的 SCF 收敛精度为 1.0×10^{-6} eV/atom, k 点间隔为 0.4 nm^{-1} ,截断能为 340 eV。

CASTEP 提供了两种交换-关联函数的设置:

1) LDA,它使用的是 CA-PZ 形式的赝势;2) GGA,它有三种形式可供选择,分别是 PBE、RPBE、PW91,对应的是三种不同形式的 GGA。本文的计算采用两种不同的交换关联函数:LDA 中的 CA-PZ 和 GGA 中的 PBE。

CASTEP 中有 Ultrasoft 赝势和 Norm-conserving 赝势这两种赝势,它们有各自的优势, Norm-conserving 赝势一般适用于金属体系,对于 HfO_2 晶体结构,更适合使用的是 Ultrasoft 赝势。

布里渊区的设置是通过 k 点的设置来反映的。在 k 点的设置中,使用的是按 Monkhorst-Pack 表格在倒格矢空间的划分。适当的选择 k 点对于达成精确度与效率的平衡是很重要的。在 k -point 的选项中又有几种方式,第一种是只取 Gamma 点。第二种是按精度来选择,它有三个等级,分别是 Course、

Medium、Fine,这三个等级对应着不同的 Monkhorst-Pack 点。在做结构优化任务时一般精度都要选择 Fine 这一等级。第三种是给定 k 点的间隔;第四种是直接给定沿着超原胞倒格矢空间三个基矢 a 、 b 、 c 的 k 点取值。

在结构优化计算中选择了第二种方式中的 Fine 这一等级,对应的沿着超原胞倒格矢空间三个基矢 a 、 b 、 c 的 k 点取值为 $5 \times 5 \times 5$ 。

2.3.2 结构优化任务的设置

用 CASTEP 计算所关注体系的各种性质的时候,必须首先进行结构优化的计算,在得到结构优化结果文件以后,才能进行性质的计算。所以,正确地设置结构优化的参数是非常重要的。在 CASTEP 软件中,有 4 个参数来控制结构优化的收敛参数,如表 3 所示。在默认条件下,CASTEP 使用 BFGS 几何优化方法。该方法通常提供了寻找最低能量结构的最快速径,这是支持 CASTEP 单胞优化的唯一模式。

表 3 结构优化的收敛参数

Table 2 Convergence parameters in geometry optimization

Value	Coarse	Medium	Fine	Ultra-fine
Energy tolerance / (eV/atom)	5.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	5.0×10^{-6}
Max. force tolerance / (eV/nm)	1	0.5	0.3	0.1
Max. stress tolerance / GPa	0.2	0.1	0.05	0.02
Max. displacement tolerance / (0.1 nm)	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	5.0×10^{-4}

第一个参数是能量的收敛精度,第二个是作用在每个原子上的最大应力收敛精度,第三个是最大应变收敛精度,第四个是最大位移收敛精度。这些收敛精度指的是两次迭代求解之间的差,只有当某次计算的值与上一次计算的值相比小于设置的值时,计算才停止。本文设置的 4 个方面的精度分别为 1.0×10^{-5} eV/atom、0.3 eV/nm、0.05 GPa、0.0001 nm。优化后的晶格参数如表 1 所示,其中 Film 代表薄膜

态单斜相 HfO_2 , Solid 代表固态单斜相 HfO_2 。

从表 1 可以看出经过结构优化后薄膜态单斜相 HfO_2 和固态单斜相 HfO_2 的晶格常数之间的差距明显减小,(LDA)CA-PZ 函数理论下的优化结果整体比(GGA)PBE 下的优化结果要小,这正符合两种算法的特点:LDA 会低估晶体的晶格常数,而 GGA 会高估。但无论是在哪种函数下计算,仍和优化前相同的是晶格常数 $c > b > a$ 。事实上,LDA 比 GGA 更适于

计算氧化物特性,这点从 LDA 优化后的结果比 GGA 优化后的结果更接近原始数据可以得到验证。

在(LDA)CA-PZ 函数理论下结构优化后,薄膜态 HfO₂ 晶体结构模型的晶格常数 a 和 c 以及角度 β 比固态单斜相 HfO₂ 晶体结构模型的要略大,而晶格常数 b 相对略小。而在(GGA)PBE 函数理论下的结构优化结果正好相反,薄膜态的晶格常数 a 和 c 以及角度 β 略小,晶格常数 b 略大。固态 HfO₂ 晶体其实是粉末状,可以设定其处于无应力状态,其晶格常数可以视为标准值。如此可知(LDA)CA-PZ 函数理论下 HfO₂ 薄膜在 a 方向和 c 方向受到拉伸的力,在 b 方向受到压缩的力。而在(GGA)PBE 函数理论下 HfO₂ 薄膜在 a 方向和 c 方向受到的压缩力,在 b 方向受到拉伸的力。

CASTEP 几何优化是基于逐渐减小计算力和应力的数量级,直到小于规定的收敛误差。也可能给定外部应力张量来对拉应力、压应力和切应力等作用下的体系行为模型化。在这些情况下反复迭代内部应力张量直到与所施加的外部应力相等。所以上述差别只能说明 CASTEP 在用两种不同函数进行计算时,达到收敛精度时晶格所处的应力不一样,以致优化后的结果不一样。这并不影响弹性常数的计算。

3 弹性模量计算结果及讨论

结构优化后,在 CASTEP Elastic Constants 对话框中将 Number of steps for each strain 由 4 增加至 6,其他设置同结构优化时一致。单斜相独立的弹性常数有 13 个,计算量较大。在薄膜态单斜相 HfO₂ 模型的弹性常数计算中,在 4 个处理器同时运行的情况下,采用 LDA 中的 CA-PZ 函数时,为得到满足设置精度的结果经过了 42 次迭代运算,花费了约 58 h。而在 GGA 中的 PBE 函数下运算,迭代次数为 20 次,时间约为 70 h。

利用 CASTEP 求解了晶胞在发生变形时的结合能曲线,计算出了薄膜态和固态单斜相 HfO₂ 晶体的弹性常数。表 4 为薄膜态和固态单斜相 HfO₂ 晶体的弹性刚度矩阵系数计算结果。

从表 4 可以看出,在(LDA)CA-PZ 和(GGA)PBE 函数理论下、薄膜态和固态单斜相 HfO₂ 晶体四组 13 个独立弹性刚度系数数据中, $C_{11} \neq C_{22} \neq C_{33}$, 最大的系数都是 C_{22} , 其次是 C_{11} 仅比 C_{22} 小几十吉帕。 C_{46} 均为负值,除(LDA)CA-PZ 下的薄膜态单斜相 HfO₂ 中的 C_{25} 外,其他三组数据中的 C_{25} 也均为负值。系数中出现负值是很正常的,这和二阶导

数步长、 k 点有关,只要满足力学稳定判据便可。从数值上看(GGA)PBE 函数下薄膜态和固态单斜相 HfO₂ 的计算结果更为接近。

表 4 薄膜态和固态单斜相 HfO₂ 晶体的弹性刚度系数 (GPa)在(LDA)CA-PZ 和(GGA)PBE 理论下的计算结果
Table 4 Calculated elastic stiffness constants (in GPa) for monoclinic HfO₂ thin film and solid crystal under (LDA)CA-PZ and (GGA)PBE theories

Theory	(LDA)CA-PZ		(GGA)PBE	
	Film	Solid	Film	Solid
C_{11}	296.5022	351.6848	286.0961	298.2185
C_{22}	394.1635	424.6516	367.6780	368.3922
C_{33}	189.7071	316.0122	223.4589	222.9908
C_{44}	102.2494	103.5751	84.2288	82.7003
C_{55}	65.3287	79.9048	70.2261	70.6174
C_{66}	135.2901	139.4266	119.8881	116.9589
C_{12}	159.9916	196.1056	154.5879	154.8684
C_{13}	64.4563	149.5016	74.5855	87.3505
C_{23}	118.4187	178.8892	143.3602	146.7786
C_{15}	44.2390	36.4785	38.8624	34.6420
C_{25}	1.1038	-9.4196	-3.6566	-6.9312
C_{35}	23.6666	14.4900	24.8029	14.7536
C_{46}	-17.4796	-16.3928	-16.9097	-15.4558

单斜相晶体的结构稳定标准^[9]由下式给出:

$$\begin{aligned}
 & C_{ii} > 0 (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6), \\
 & C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, \\
 & C_{33}C_{55} - C_{55}^2 > 0, \\
 & C_{44}C_{66} - C_{46}^2 > 0, \\
 & C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0, \\
 & C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{55}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - \\
 & C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33} > 0, \\
 & 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - \\
 & C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - \\
 & [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + \\
 & C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55} > 0, \quad (5)
 \end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned}
 g = & C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - \\
 & C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

薄膜态和固态单斜晶相 HfO₂ 在(LDA)CA-PZ 和(GGA)PBE 理论下计算得到的弹性刚度系数 C_{ij} 结果均满足结构稳定标准,这说明计算结果是收敛的。

根据晶体的弹性刚度系数,通过(2)式就可以得到晶体的弹性柔度矩阵。计算得到(LDA)CA-PZ 和(GGA)PBE 理论下薄膜态和固态单斜晶相 HfO₂ 的弹性柔度系数,如表 5 所示。

表 5 薄膜态和固态单斜相 HfO_2 晶体的弹性柔度系数(GPa)在(LDA)CA-PZ 和(GGA)PBE 理论下的计算结果
Table 5 Calculated elastic compliance constants (in GPa) for monoclinic HfO_2 thin film and solid crystal under (LDA)CA-PZ and (GGA)PBE theories

Theory	(LDA)CA-PZ		(GGA)PBE	
	Film	Solid	Film	Solid
S_{11}	0.0049455	0.0044199	0.0050545	0.0047294
S_{22}	0.0039533	0.0037339	0.0046298	0.0044511
S_{33}	0.0068591	0.0044914	0.0063388	0.0062929
S_{14}	0.0100009	0.0098379	0.0122184	0.0123981
S_{55}	0.0183934	0.0136938	0.0168176	0.0157906
S_{66}	0.0075585	0.0073082	0.0085842	0.0087665
S_{12}	-0.0019905	-0.0016334	-0.002164	-0.0018414
S_{13}	-2.54×10^{-5}	-0.0010739	2.52×10^{-5}	-4.82×10^{-4}
S_{23}	-0.0020436	-0.0014070	-0.0025058	-0.0023294
S_{15}	-0.0033062	-0.0020156	-0.0029187	-0.0024002
S_{25}	0.0020215	-0.0014410	0.0023236	0.0018269
S_{35}	-0.0024331	-0.0004901	-0.0023832	-0.001307
S_{46}	0.0012921	0.0011567	0.0017233	0.0016384

在弹性模量的计算中存在两种不同的理论,即 Voigt 理论和 Reuss 理论。Voigt 假设材料中任一晶粒中的应变都等于宏观应变,Reuss 假设材料中任一晶粒中的应力都等于宏观应力^[10]。通常以 B_R

和 B_V, G_R 和 G_V 分别表示 Reuss 和 Voigt 理论下的体积模量和剪切模量^[4]。根据 Voigt 理论和 Reuss 理论, B_R 和 B_V, G_R 和 G_V 可表示为

$$\begin{aligned}
 9B_V &= (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + (C_{12} + C_{13} + C_{23}), \\
 15G_V &= (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \\
 B_R &= [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1}, \\
 G_R &= 15[4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Hill^[11] 指出 Voigt 和 Reuss 模型的估算值可以看作是真实模量的上、下限。他还提出用 Voigt 和 Reuss 模型下的计算结果的算术平均值来表达材料的弹性常数,如下式所示,利用这种方法得到的弹性常数一般在数值上与实验数据有较好的符合,有一定实用性^[10]:

$$B_{VRH} = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (8)$$

对于各向同性材料,杨氏模量 E 和泊松比 ν 可通过下式得到^[12]:

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \quad \nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}. \quad (9)$$

对于各向异性材料,可以通过下式得到任意指定方向的杨氏模量^[8]:

$$\begin{aligned}
 E^{-1} &= R_1^4 S_{11} + R_2^4 S_{22} + R_3^4 S_{33} + R_2^2 R_3^2 (2S_{23} + S_{44}) + R_1^2 R_3^2 (2S_{13} + S_{55}) + \\
 &R_1^2 R_2^2 (2S_{12} + S_{66}) + 2R_1^2 R_2 R_3 (S_{14} + S_{56}) + 2R_1 R_2^2 R_3 (S_{25} + S_{46}) + 2R_1 R_2 R_3^2 (S_{36} + S_{45}) + \\
 &2R_1^2 (R_3 S_{15} + R_2 S_{16}) + 2R_2^2 (R_3 S_{24} + R_1 S_{26}) + 2R_3^2 (R_2 S_{34} - R_1 S_{35}), \quad (10)
 \end{aligned}$$

式中 R_1, R_2, R_3 表示指定方向对坐标轴的方向余弦。

表 6 为(LDA)CA-PZ 和(GGA)PBE 函数理论下、薄膜态和固态单斜相 HfO_2 的弹性常数计算结果,其中 B_R, B_V 和 B_H, G_R, G_V 和 G_H 分别为 Reuss 模型、Voigt 模型和 Hill 理论下的体积模量和剪切

模量, E 和 ν 根据(9)式计算得到, $E[*ijkl*]$ 为不同方向上的杨氏模量。从表 6 可以看出,(GGA)PBE 函数下薄膜态和固态单斜相 HfO_2 的计算结果非常接近。(LDA)CA-PZ 函数下的计算结果中,薄膜态和固态单斜相 HfO_2 在 Reuss 和 Voigt 模型下的体积模量 B_R, B_V 相差几十吉帕,而剪切模量 G_R, G_V 值相

对更为接近,仅相差几吉帕。事实上由于薄膜态和固态 HfO₂ 在结构上的差异,它们的弹性常数之间应该有一定差距,故从这点看(LDA)CA-PZ 函数下的计算结果更为可信。 E 和 ν 可看成是单斜 HfO₂

晶体在宏观条件下各向同性时的平均杨氏模量和泊松比。两种函数下薄膜态和固态单斜晶相 HfO₂ 在不同方向上的杨氏模量都不相同,这说明单斜晶相 HfO₂ 是各向异性的,无论是薄膜态还是固态。

表 6 (LDA)CA-PZ 和(GGA)PBE 理论下薄膜态和固态单斜晶相 HfO₂ 在 Reuss、Voigt、Hill 模型下的体积模量 B_R 、 B_V 、 B_H 和剪切模量 G_R 、 G_V 、 G_H 。杨氏模量 E 和泊松比 ν 以及[100]、[010]、[001]和[110]方向上的杨氏模量

Table 6 Calculated elastic constants: bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E and Poisson ratio ν for monoclinic HfO₂ thin film and solid crystal under (LDA)CA-PZ and (GGA)PBE theory. Subscript V indicates Voigt bound, R indicates the Reuss bound and H indicates the Hill average. $E[ijk]$ represents the Young's modulus in different orientations

Theory	(LDA)CA-PZ		(GGA)PBE	
	Film	Solid	Film	Solid
B_V /GPa	174.0118	237.9268	180.2556	185.2885
B_R /GPa	130.9089	226.4185	148.5024	162.1219
B_H /GPa	152.4603	232.1727	164.3790	173.7052
G_V /GPa	96.4073	102.4381	88.5152	87.4289
G_R /GPa	80.1590	94.0099	76.7140	78.3824
G_H /GPa	88.2832	98.2240	82.6146	82.9056
E /GPa	221.9995	258.2530	212.2808	214.579
ν	0.2573	0.3146	0.2848	0.2941
$E[100]$ /GPa	202.2040	226.2495	197.8435	211.4433
$E[010]$ /GPa	252.9532	267.8165	215.9921	224.6636
$E[001]$ /GPa	145.7917	222.6477	157.7586	158.9092
$E[110]$ /GPa	80.1520	91.9995	71.7334	70.1056

前人没有给出单斜相 HfO₂ 的弹性常数的实验值以供对比。作者曾用纳米压痕仪测量本文样品的杨氏模量,但是由于纳米压痕仪受薄膜沉积基底、薄膜厚度、薄膜沉积条件的影响很大,故测量值与计算值相差很大。例如:在 K9 基底上镀制的样品薄膜(350 nm 厚度)杨氏模量为 54 GPa,与样品沉积条件相同、镀制在熔石英基底上的 HfO₂ 薄膜(350 nm 厚度)杨氏模量为 43 GPa,而不同沉积条件下镀制在 K9 基底上的 500 nm 厚度 HfO₂ 薄膜杨氏模量为 120 GPa。故暂不列出作为比较。对于不同条件下制备的薄膜,同样的方法算出的结果也可能不一样。本文只是为研究光学薄膜力学特性的学者提供了计算方法,在研究不同光学薄膜时可以通过这种方法得到相对准确的弹性常数。

数 S_{ij} 后,算出了 Reuss 模型、Voigt 模型和 Hill 理论下的体积模量和剪切模量。发现(GGA) PBE 函数下薄膜态和固态单斜相 HfO₂ 的各个计算结果非常接近。而在(LDA) CA-PZ 函数下的计算结果中,两者的体积模量 B_R 、 B_V 、 B_H 相差几十吉帕,而剪切模量 G_R 、 G_V 和 G_H 值相对接近,仅相差几吉帕,各向同性情况下的杨氏模量相差约 7%,泊松比相差约 19%。事实上由于薄膜态和固态 HfO₂ 在结构上的差异,它们的弹性常数之间应该有一定差距,故从这点看(LDA)CA-PZ 函数下的计算结果更为可信。本文还计算出不同方向上的杨氏模量,如[100]、[010]、[001]和[110]。

4 结 论

采用两种不同的交换关联函数:LDA 中的 CA-PZ 和 GGA 中的 PBE,分别计算分析了镀制在 K9 基底上的 HfO₂ 薄膜的弹性常数。由于薄膜是单斜相占优,故用相同的方法计算分析了固态单斜相 HfO₂ 晶体的弹性常数以作对比。计算得到两种单斜晶相 HfO₂ 的弹性刚度系数 C_{ij} 均满足相关结构稳定条件。在由转换公式得到了两者的弹性柔度系

参 考 文 献

- O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada *et al.*. Phase relations and volume changes of hafnia under high pressure and high temperature [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84** (6): 1369~1373
- R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand *et al.*. First principles calculations of structural, elastic and electronic properties of XO₂ (X = Zr, Hf and Th) in fluorite phase [J]. *Computational Materials Science*, 2005, **33**(1-3): 44~52
- M. A. Caravaca, R. A. Casali. *Ab initio* localized basis set study of structural parameters and elastic properties of HfO₂ polymorphs [J]. *J. Physics: Condensed Matter*, 2005, **17**(37): 5795~5811
- C. A. Ponce, R. A. Casali, M. A. Caravaca. *Ab initio* study of

- mechanical and thermo-acoustic properties of tough ceramics; applications to HfO_2 in its cubic and orthorhombic phase[J]. *J. Physics: Condensed Matter*, 2008, **20**(4): 045213
- 5 Liu Qijun, Liu Zhengtang, Feng Liping *et al.*. First principles calculation of electronic structure and elastic constants of tetragonal HfO_2 crystal [J]. *J. Beijing Uion University (Natural Sciences)*, 2009, **23**(3): 76~80
刘其军, 刘正堂, 冯丽萍 等. 四方晶相 HfO_2 电子结构和弹性常数的第一性原理计算[J]. 北京联合大学学报(自然科学版), 2009, **23**(3): 76~80
- 6 R. Wu, B. Zhou, Q. Li *et al.*. Elastic and vibrational properties of monoclinic HfO_2 from first-principles study[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, **45**(12): 125304
- 7 A. A. Demkov. Investigating alternative gate dielectrics: a theoretical approach[J]. *Physica Status Solidi*, 2001, **226**(1): 57~67
- 8 Chen Hongsun. Metal Elastic Anisotropy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996. 20~80
陈洪荪. 金属的弹性各向异性[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 20~80
- 9 Z. J. Wu, E. J. Zhao, H. P. Xiang *et al.*. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles[J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(5): 054115
- 10 Zhang Ming, Zheng Maosheng, He Jiawen. Geometrical average model of polycrystal material elastic constants[J]. *Progress in Natural Science*, 2001, **11**(5): 518~521
张 铭, 郑茂盛, 何家文. 多晶材料弹性矩阵的几何平均模型[J]. 自然科学进展, 2001, **11**(5): 518~521
- 11 R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. *Proc. Phys. Soc. A*, 1952, **65**(5): 349~354
- 12 Li Yanling. Theoretical design methods of new-type superhard materials: brief introduction and prospect [J]. *J. Xuzhou Normal University (Natural Science Edition)*, 2010, **28**(3): 1~10
李延陵. 新型超硬材料理论设计方法简介及展望[J]. 徐州师范大学学报, 2010, **28**(3): 1~10

栏目编辑: 韩 峰