

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.02.023

YbB₆晶体结构、状态方程、弹性和热学性质的 第一性原理计算

李继弘, 孙 乾, 郑兴荣, 彭昌宁, 付喜锦

(陇东学院电气工程学院, 庆阳 745000)

摘要: 基于第一性原理的密度泛函理论及准谐德拜模型, 研究了 YbB₆ 的晶体结构、状态方程(EOS)、弹性性质和热学性质. 计算得到的 YbB₆ 晶体晶格常数、体弹模量、弹性常数和实验符合得很好. 状态方程的研究结果显示, 压强和温度对 YbB₆ 晶体体积的影响都非常显著, 在高温和低压下, 压强对 YbB₆ 晶体体积的影响比在低温和低压大. 在讨论的压强和温度范围内, 压强对 YbB₆ 晶体的体弹模量的影响要比温度的影响大. 弹性常数及与弹性相关量的计算结果显示, 在零温零压下, YbB₆ 晶体结构是稳定的, 具有延展性, 是中心力场固体. 计算的定压、定体热容及热膨胀系数的结果表明, 压强对 YbB₆ 晶体的热容和热膨胀系数的影响比温度的影响小.

关键词: YbB₆ 晶体; 结构; 状态方程; 弹性; 热学性质; 第一性原理

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)02-0352-08

Structure, equation of states, elastic and thermal properties of YbB₆ crystal: first-principles calculations

LI Ji-Hong, SUN Qian, ZHENG Xing-Rong, PENG Chang-Ning, FU Xi-Jin

(College of Electrical Engineering, Longdong University, Qingyang 745000, China)

Abstract: Based on the first-principles density functional theory calculations combined with the quasi-harmonic Debye model, the ground state structure, equation of states (EOS), elastic and thermal properties of YbB₆ crystal are studied. The calculated results of the lattice constant, bulk modulus and elastic constants in YbB₆ crystal are in good agreement with the experimental results. The results of EOS show that the effects of pressure and temperature on the volume of YbB₆ crystal are very significant, and the pressure has more influence on the volume of the YbB₆ crystal under higher temperatures and lower pressures than that of case under the lower temperatures and lower pressures. Furthermore, the bulk modulus is greatly affected by the pressure compared with the temperature in the whole pressure and temperature ranges. The results of elastic constants and elasticity-relevant properties show that the YbB₆ crystal is mechanically stable with a ductile manner and is solid with a central force field under zero temperature and 0 GPa pressure. The calculated values of the heat capacity and thermal expansion coefficient indicate that the influence of pressure on the heat capacity and expansion coefficient of YbB₆ crystal is less than that of temperature.

Keywords: YbB₆ crystal; Structure; Equation of states; Elasticity; Thermal properties; First-principles calculations

收稿日期: 2018-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(11565018); 陇东学院博士科研启动基金(XYBY1601); 陇东学院横向项目(901314030310)

作者简介: 李继弘(1969-), 女, 甘肃庆阳人, 教授, 主要从事原子分子结构与光谱及材料物性研究. E-mail: ldxyjih@163.com

1 引言

拓扑绝缘体材料由于其奇特的性质和极大的应用前景成为凝聚态物理、化学和材料科学研究的热点之一. 长期以来许多科学工作者们致力于寻找拓扑绝缘体材料并探究它们的特性. 当前发现了一类新的拓扑绝缘体材料, 即稀土金属硼化物. 人们对稀土金属六硼化物的研究中发现, YbB₆ 晶体与具有拓扑性质的 SmB₆ 具有类似 CsCl 晶体结构, 但表现出了不同于 SmB₆ 的电子结构及性质^[1]. 因此在过去的数十年里, 人们对 YbB₆ 晶体进行了许多实验和理论上的研究^[2-4]. 早期的研究结果显示, 在 YbB₆ 中, B₆²⁻ 接受了二价阳离子 Yb²⁺ 的电子成为一个拥有闭壳层的稳定的阴离子, 因此 YbB₆ 被认为是绝缘体或者半导体^[5]. 后来的研究显示, 要判定 YbB₆ 是绝缘体还是半导体并不是那么简单的事. 为了确定 YbB₆ 的电子结构, Kimura 等人^[6] 测量了 YbB₆ 的反射光谱, 推导得出了 YbB₆ 的光导率谱和能量损失谱, 并对其进行了经验上的分配. Kimura 等人^[7] 也测量了 YbB₆ 在低能域的电子态和光的反射系数谱, 观察了 YbB₆ 在低能范围内的光吸收. Kitamura^[8] 用 MOPW 方法对 YbB₆ 的能带结构进行了计算, 但没有考虑 4f 电子的自旋轨道相互作用, 所以得到的 4f 能带结构不够精确. Jiang 等人^[9] 用考虑了电子的库仑相互作用的广义梯度近似 (GGA+U) 方法对 YbB₆ 的电子结构和光谱性质进行了精确的理论计算, 分析了 YbB₆ 的能带结构特征与 Yb 和 B₆ 结合力的关联; 基于这些计算结果, 他们再次对 YbB₆ 的光导率和能量损失谱进行了分析并分配. Ogita 研究团队^[10-11] 测量了 YbB₆ 的声子光谱与温度的依赖关系, 以及拉曼散射光谱与极化、温度和压强的依赖关系. Gavilanoa 等人^[12] 研究了 YbB₆ 的铁磁性质, 结果显示: YbB₆ 的磁化和磁共振 (NMR) 光谱的结果和其他六硼稀土化合物的非常类似; 如果考虑 YbB₆ 中的 Yb 主要是二价态的话, 就像人们长时间认为的那样, YbB₆ 是非磁性半导体; 然而, 磁化的结果显示, YbB₆ 中 2% 的 Yb 是三价态, 所以 YbB₆ 化合物被期望是一种弱金属, 这一结论也被他们早期实验测得的 YbB₆ 的电阻系数在室温到 3 K 之间随温度成 3 倍的减小而单调减小所支持^[13]. 最近几年, YbB₆ 作为包含 4f 电子的拓扑材料, 因其非平凡拓扑性质和强电子关联之间可能的相互作用而被研究^[14-19]. Zhou

等人^[20] 报道了对 YbB₆ 压力诱导的量子相变成果, 其实验数据显示, 在压力驱动下, Yb 的 f 轨道的价态发生变化, YbB₆ 晶体的两个绝缘体相之间被金属相隔离, YbB₆ 的两个绝缘态拓扑性质不同, 分别来源于 d、p 电子和 d、f 电子的杂化. Weng 等人^[21] 研究了 YbB₆ 的混合价态的电子结构, 揭示了 YbB₆ 是一种中等相关的 Z₂ 拓扑绝缘子.

综上所述, YbB₆ 晶体虽已被大量研究, 但主要集中于其电子结构、光电性质及拓扑性质, YbB₆ 的弹性性质研究只有早期很少的实验工作^[22], 理论和实验上对其热学性质的关注更少. 然而了解材料的弹性与热学性质对于材料的应用非常重要. 因此, 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理和准谐德拜模型, 从理论上对 YbB₆ 的晶体结构、状态方程和弹性、热学等性质进行了研究.

2 计算参数和理论方法

2.1 计算参数

本文采用基于密度泛函理论 (DFT)^[23] 的第一性原理方法, 应用 CASTEP 程序软件包^[24] 进行计算. 电子结构总能量的计算选取 Vanderbilt 建立的非局域超软赝势^[25] 和广义梯度近似 (GGA) 框架下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数形式^[26]. 电子波函数由一组平面波基矢展开, 其截断能选取 450 eV, 价电子分别选取的是 Yb-4f¹⁴ 6s² 和 B-2s² 2p. 根据 Monkhorste-Pack 方法^[27], 使用 4×4×4 网格对原胞的布里渊区积分. 为了确保自洽收敛, 原子总能量的收敛精度设置为 10⁻⁵ eV/atm, 最大应力收敛精度为 0.05 GPa, 最大位移收敛精度为 0.001 Å. 对以上参数进行了详细测试, 确保能量能很好收敛并得到好的晶格参数.

2.2 弹性常数的计算

关于材料的弹性常数的计算可参考文献^[28-29], 此处只做简要说明. 理论上弹性常数被定义为:

$$C_{ijkl} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij(x)}}{\partial e_{kl}} \right)_X \quad (1)$$

其中, σ_{ij} 表示外加的应力; e_{kl} 为应变; X 和 x 分别表示形变前后的坐标. 对于立方晶体, 通过解此方程可以得到 3 个独立的弹性常数: C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} . 其他与弹性相关的体弹模量 B 、剪切模量 G 及泊松比 σ 可按 Voigt-Reus-Hill 近似^[30] 计算如下:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (5)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{3B - E}{6B} \quad (7)$$

2.3 状态方程及热学性质的计算

晶体的状态方程(EOS)是描述晶体压强 p 、体积 V 和温度 T 之间函数关系的方程. 为了得到 YbB_6 晶体的物态方程, 研究其热学性质, 本次工作运用了准谐德拜模型^[30-31]. 在此模型中, 非平衡态的吉布斯(Gibbs)自由能包含了静态能量、晶格振动能以及体积变化带来的能量改变, 形式如下:

$$G^*(V; p, T) = E(V) + pV + A_{\text{vib}}(V, T) \quad (8)$$

其中, $E(V)$ 为静态能量, 是体积的函数, 可以从电子结构计算中得到; pV 表示压强作用下焓值的改变; $A_{\text{vib}}(V, T)$ 是振动自由能, 可用如下形式表示.

$$A_{\text{vib}}(V, T) = nkt \left[\frac{9}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right) \right] \quad (9)$$

式中 $D(\Theta/T)$ 是德拜积分, 其形式可表示为:

$$D(\Theta/T) = \frac{3}{(\Theta/T)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (10)$$

其中, Θ 德拜温度, 可按式计算:

$$\Theta = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (11)$$

式中, n 是分子中的原子数目, σ 和 M 分别表示泊松比和分子量, $f(\sigma)$ 按如下定义:

$$f(\sigma) = \left\{ \left[3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right]^{1/3} \right\} \quad (12)$$

通过 Gibbs 函数 $G^*(V, p, T)$ 对体积取极小值

$$\left(\frac{\partial G^*(V; p, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (13)$$

可以得到一定压强 p 和温度 T 的平衡体积 $V_{\text{opt}}(p, T)$. 利用平衡体积就可以得到状态方程 $V(p, T) = V_{\text{opt}}(p, T)$ 和化学势 $\mu(p, T) = G^*(V_{\text{opt}}(p, T); p, T)$. 由此便可以推导平衡热力学关系定义的等温体弹模量如下:

$$B_T(p, T) = - \left(V \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left[V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; p, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T} \right]_{V_{\text{opt}}(p, T)} \quad (14)$$

在获得了特定压强 p 和温度 T 的平衡态后, 晶体的定体热容 C_V 、定压热容 C_p 和热膨胀系数 α 可分别由下面式子给出

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \left(\frac{3\Theta/T}{\Theta/T - 1} \right) \right] \quad (15)$$

$$C_p = C_V (1 + \gamma\alpha T) \quad (16)$$

$$\alpha = \gamma C_V / B_T V \quad (17)$$

其中,

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V} \quad (18)$$

3 结果与讨论

3.1 YbB_6 晶体结构和状态方程

YbB_6 晶体是一个类 CsCl 结构的立方晶体(如图 1 所示), 空间群为 Pm-3m, 群号为 221, Yb 原子和 B 原子的坐标分别为 $1a(0, 0, 0)$ 和 $6f(0.207, 0.5, 0.5)$ ^[32]. 为了获得 YbB_6 的基态结构, 计算了不同体积(V)的原胞对应的能量(E), 得到了一组能量与体积 $E-V$ 数值, 图 2 绘出了它们的函数关系曲线. 把 $E-V$ 数据导入三阶 Birch-Murnaghan 状态方程^[33], 求得的 YbB_6 晶胞参数 a 、体弹模量 B_0 及其对压强的一阶微分 B'_0 . 将它们连同弛豫优化得到的 YbB_6 晶胞参数列于表 1. 得到的晶胞参数 a 和体积 V 的数值分别为 4.135 \AA 和 70.701 \AA^3 , 与实验结果符合得非常好^[32, 34], 误差分别为 0.22% 和 0.31% . 得到的体弹模量的结果为 151.867 GPa , 与实验测得的 166 GPa 比较接近. 这间接地说明了本文所选的计算方法是可靠的.

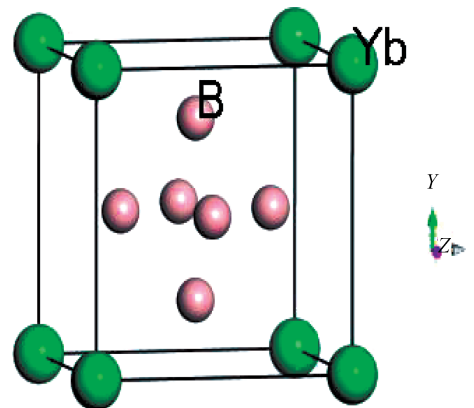


图 1 类似 CsCl 结构的 YbB_6 晶体结构
Fig. 1 The CsCl-type structure of YbB_6 crystal

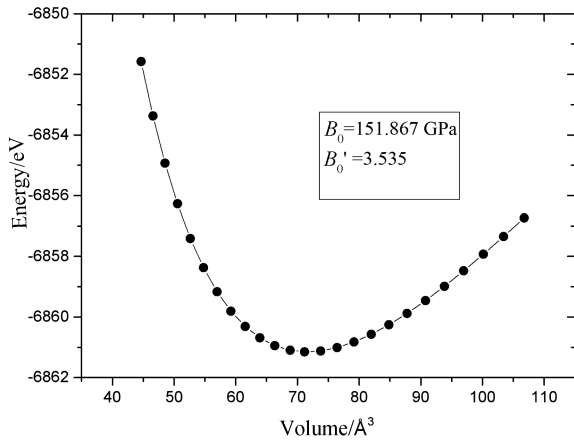


图 2 YbB₆ 晶体原胞的 $E-V$ 关系

Fig. 2 The $E-V$ relationship of primitive cell volume for YbB₆ crystal

用状态方程来描述固体热力学变量之间的关系特征, 是材料性能研究和高压物理研究中的一个关键概念, 其中等温 $p(V, T)$ 关系尤为重要. 本文应用考虑了声子效应的准谐德拜模型, 预测了 YbB₆ 晶体在一定温度下的压强 p 和体积 V 的关系, 如图 3 所示. 图 3 显示了 YbB₆ 晶体分别在 0、500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 K 时的等温线. 可以看到, 压强和温度对 YbB₆ 晶体体积的影响都比较显著. 增加压强对 YbB₆ 晶体体积的影响和降低温度对 YbB₆ 晶体体积的影响效果是一样的, 增加压强或者减小温度都会使 YbB₆ 晶体的体积变小. 在一定的温度下, 随着压强的增加, YbB₆ 晶体的体积快速减小, 并且温度越高体积随压强增加减小得越快. 也就是说, 在低温下压强对体积的影响要比在高温下要小. 另外, 在高温和较低压强下, 压强对 YbB₆ 的体积的影响要比在较低温度和较低压强时的大.

表 1 零温零压下 YbB₆ 的平衡晶胞参数 a , 晶胞体积 V_0 , 体弹模量 B_0 及其对压强的一阶微分 B_0'

Tab. 1 Equilibrium lattice parameter a , cell volume V_0 , bulk modulus B_0 and its pressure derivative B_0' of YbB₆ at 0 K and 0 GPa

Method	$a/\text{Å}$	$V_0/\text{Å}^3$	B_0/GPa	B_0'
This work	Cal. (EOS)	4.135	70.701	151.867 3.535
	Cal. (Relaxation)	4.151	71.537	
Exp. [32]	4.144	71.160	166	
Exp. [34]	4.148	71.411		

研究 YbB₆ 晶体在各种温度和压强下的体弹模量也是非常有意义的. 图 4 绘制了 YbB₆ 晶体在不

同温度下体弹模量随压强变化的关系. 从图 4 可以看出, 增加压强和减小温度都能增大 YbB₆ 晶体的体弹模量 B_0 , 并且压强对体弹模量的影响要比温度对体弹模量的影响大. 另外还可以发现, 温度在 1 000 K 以下时, 体弹模量随压强的增加几乎成线性增大; 而温度在 1 000 K 以上时, 体弹模量随压强的变化则不是线性的, 温度越高, 非线性越明显.

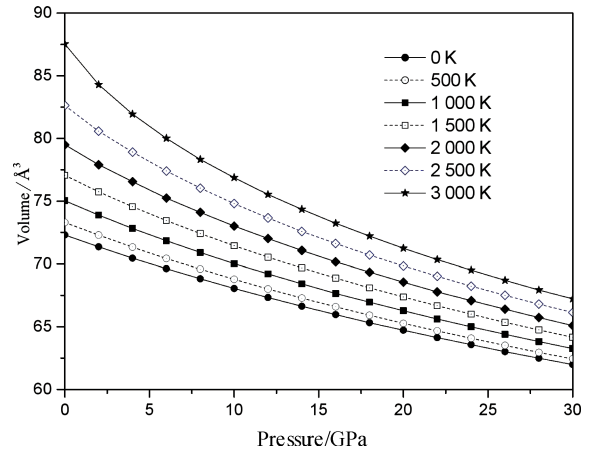


图 3 不同温度下 YbB₆ 晶胞的 $p-V$ 关系

Fig. 3 The $p-V$ relationship of YbB₆ cell volume at different temperatures

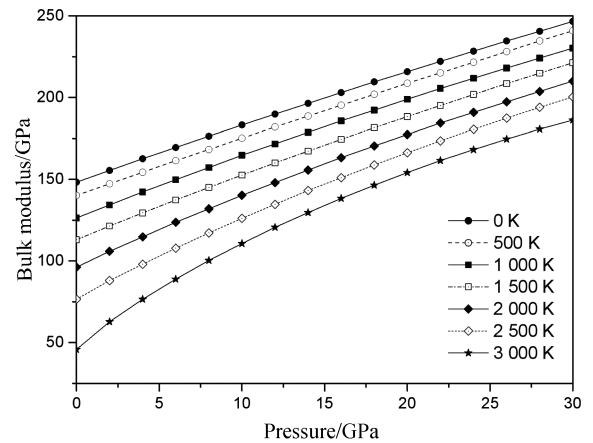


图 4 不同温度下 YbB₆ 晶体的 $p-B_0$ 关系

Fig. 4 The $p-B_0$ relationship of YbB₆ crystal at different temperatures

由于固体的许多宏观性质随温度和压力的变化与体弹模量对压力的导数密切相关, 尤其是对高温下的热力学性质的计算至关重要. 因此, 我们分别计算了 YbB₆ 晶体在 0、500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000 K 温度下的体弹模量对压强的一阶导数 B_0' , 计算结果如图 5 所示. 从图 5 可以看到, 增加温度和减小压强能够使 B_0' 增大. 在一

定温度下, B_0' 随压强的增加而减小. 在较低温度 ($<1\ 000\ \text{K}$) 下, 压强对 B_0' 的影响非常小; 在高温 ($>1\ 000\ \text{K}$) 及高压 ($>20\ \text{GPa}$) 条件下, 压强对 B_0' 的影响也非常小; 只有在高温和低压下, 压强对 B_0' 的影响非常明显.

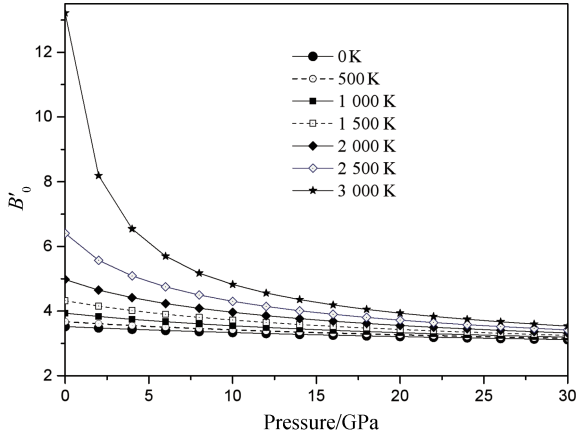


图 5 不同温度下 YbB_6 的 p - B_0' 关系

Fig. 5 The p - B_0' relationship of YbB_6 at different temperatures

3.2 YbB_6 晶体的弹性性质

材料的弹性与德拜温度、热膨胀、力学稳定性等基本固态特性密切相关. 因此本文计算了 YbB_6 晶体在零温零压下的弹性常数及与弹性相关的量, 结果列在表 2 中. 为便于比较, 表 2 也列出了相关的实验结果. 弹性常数的计算结果除了 C_{11} 比实验值偏大外, 其他两个与实验结果符合得很好. 遗憾的是没有其他理论结果与之进行比较. 对于立方晶体, 力学稳定的条件是 $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ ^[35]. 我们计算的 YbB_6 晶体的弹性常数满足所有这些条件, 说明 YbB_6 晶体在零温零压下的结构是稳定的, 这和实验结果一致. 计算的体弹模量 B 和剪切模量 G 分别是 211.192 和 86.022 GPa. 体弹模量是剪切模量的两倍多, 说明 YbB_6 晶体的剪切形变是很容易发生的. 材料的延展性对其应用有很大的影响. 根据 Pugh^[36] 提出的判断标准: 如果材料的体弹模量和剪切模量的比值 $B/G > 1.75$, 则材料具有延展性, 否则材料为脆性. YbB_6 晶体的体弹模量和剪切模量的比值 $B/G = 2.456$, 说明 YbB_6 晶体具有延展性, 是韧性材料. 泊松比 σ 是材料在拉伸力作用下横向收缩应变与纵向拉伸应变之比. Haines 等^[37] 指出, 纯的共价键材料的泊松比最小为 0.1, 金属性材料的泊松比是 0.33, 而对于离子共价键相结合的晶体, 其泊松比介于 0.2~0.3 之间. 我们计算的 YbB_6 晶

体的泊松比为 0.25, 说明 YbB_6 晶体是离子共价键相结合的晶体材料. 泊松比的大小也反映了材料成键原子间的相互作用力特点. 泊松比在 0.25~0.5 之间的固体为中心力固体, YbB_6 晶体的泊松比为 0.25, 说明 YbB_6 倾向于中心力固体.

表 2 YbB_6 在零温零压的弹性常数 C_{ij} , 体弹模量 B , 剪切模量 G , B/G , 泊松比 σ

Tab. 2 Elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , B/G , Poisson ratio σ of YbB_6 at 0 K and 0 GPa

	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	G/GPa	B/G	σ
This work	497.503	68.037	41.489	211.192	86.022	1.69	0.25
Exp. [22]	335	81	41	166			

3.3 YbB_6 晶体的热学性质

图 6 给出了 YbB_6 晶体在零压下的定体热容 C_V 和定压热容 C_p 随温度变化的关系. 虚线表示的是 YbB_6 晶体的 Dulong-Petit 极限值 ($174.644\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). 可以看出, 大约 250 K 温度以下时, YbB_6 晶体的 C_V 和 C_p 差别非常小, 并且随温度的上升急剧增加. 但是当温度大于约 400 K 以后, C_V 和 C_p 随温度的升高开始缓慢增大, 并且二者的数值差别开始变得明显; C_p 随温度升高的增大趋势比 C_V 的快, 而 C_V 随温度的升高增大得更加缓慢. 当温度达到 1 000 K 以上的时, C_V 非常接近 Dulong-Petit 极限值, 而 C_p 随温度的升高继续增大. 为了进一步揭示压强对 YbB_6 晶体热容的影响, 图 7 给出了 YbB_6 晶体在不同压强 (分别为 0、6、12、18、24、30 GPa) 下的 C_V 和 C_p 随温度变化的曲线. 从图 7 中可以看到, 在温度 0~400 K 的范围内, 任意压强下的 C_V 和 C_p 都随温度升高而快速增加, 并且二者的数值差别也非常小. 但当温度大于 400 K 以后, C_p 随温度升高而缓慢增加, 而 C_V 随温度升高则增加得非常缓慢, 最终都趋于 Dulong-Petit 极限值. 从图 7 中还可以看出, 压强对 YbB_6 晶体热容的影响相比温度的影响要小的多. 在一定温度下, 增大 YbB_6 晶体的压强, C_V 和 C_p 都有微少的减小, 并且温度越高, 压强对 C_V 的影响越小, 最终消失, 而对 C_p 的影响有所增加. 总之, 压强和温度都会影响 YbB_6 晶体的热容, 但是压强对热容的影响明显小于温度对热容的影响.

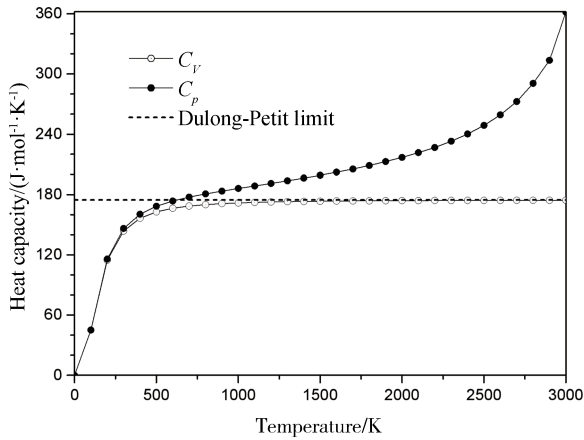


图 6 YbB₆ 在零压下的定压热容 C_p 和定体热容 C_V 与温度的关系

Fig. 6 Heat capacities C_p and C_V of YbB₆ as a function of temperature at 0 GPa

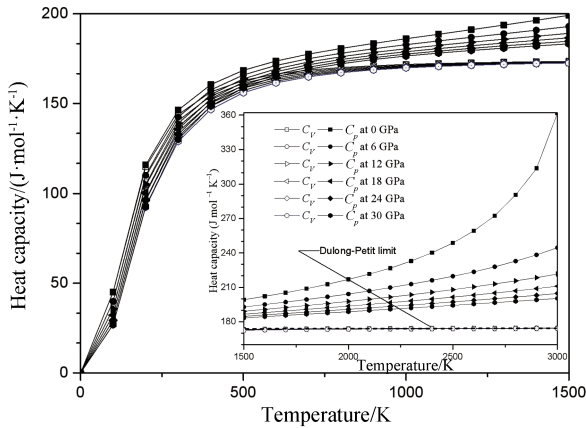


图 7 不同压强下 YbB₆ 晶体的 C_p 和 C_V 与温度的关系

Fig. 7 Heat capacities C_p and C_V of YbB₆ as a function of temperature at selected pressure levels

热膨胀系数是描述固体热学性质的另一个重要参数. 图 8 展示的是 YbB₆ 晶体的热膨胀系数与压强和温度的依赖关系. 可以看出, YbB₆ 晶体的热膨胀系数与压强和温度都有关. 在一定压强下, 随着温度升高 YbB₆ 晶体的热膨胀系数增大. 在小于 250 K 的温度范围内, 随温度升高 YbB₆ 晶体的热膨胀系数急剧增大; 温度大于 400 K 以后, 随温度的升高, YbB₆ 晶体的热膨胀系数增加得就比较缓慢, 特别是压强越高, 热膨胀系数随温度的升高增加得更加越慢. 从图 8 还可以看出, 在一定温度下, 压强越小, YbB₆ 晶体的热膨胀系数越大, 并且温度越低, 不同压强下的热膨胀系数的数值差别越小, 温度越高, 不同压强下的 YbB₆ 晶体的热膨胀系数的值差别越大.

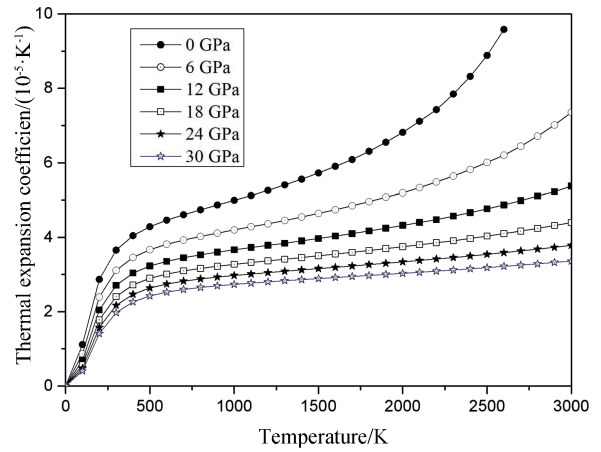


图 8 不同压强下的 YbB₆ 晶体热膨胀系数与温度的关系

Fig. 8 Thermal expansion coefficients of YbB₆ as a function of temperature at selected pressure levels

4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理及准谐德拜模型, 计算了 YbB₆ 晶体的平衡晶格常数、状态方程、弹性和热学性质. 零温零压下计算得到的平衡晶格常数、体弹模量、弹性常数与实验结果符合得很好. 状态方程的结果显示, 在低温下, 压强对体积的影响比在高温下小; 在高温和较低压强下, 压强对 YbB₆ 的体积的影响要比在较低温度和较低压强下大. 弹性常数计算结果显示, 在零温零压下, YbB₆ 晶体结构稳定, 具有延展性, 属于中心力场固体. 热学性质计算结果说明, 压强和温度都会影响 YbB₆ 晶体的热容, 但是压强对热容的影响明显小于温度对热容的影响, 在 1 000 K 时, YbB₆ 晶体的定体热容达到 Dulong-Petit 极限值; YbB₆ 晶体的热膨胀系数与压强和温度都有关, 在小于 250 K 的温度范围内, 随温度升高 YbB₆ 晶体的热膨胀系数急剧增大, 温度大于 400 K 以后, 随温度的升高, YbB₆ 晶体的热膨胀系数增加相对缓慢.

参考文献:

- [1] Aprea A, Maspero A, Masciocchi N, *et al.* Nanosized rare-earth hexaborides: low-temperature preparation and microstructural analysis [J]. *Solid State Sci*, 2013, 21: 32.
- [2] Susaki T, Konishi T, Sekiyama A, *et al.* Evolution of electronic states in the Kondo alloy system Yb_{1-x}Lu_xB₁₂ [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 13727.
- [3] Iga F, Ueda Y, Takabatake T, *et al.* Evidence for a ferromagnetic transition in Yb_{1-x}La_xB₆ (0 < x <

- 0.006 [J]. *Phys Rev B*, 2002, 65: 220408(R).
- [4] Altshuler T S, Goryunov Yu V, Bresler M S, *et al.* Ion pairs and spontaneous break of symmetry in the valence-fluctuating compound YbB_{12} [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 014425.
- [5] Tarascon J M, Etourneau J, Dordor P, *et al.* Magnetic and transport properties of pure and carbon-doped divalent RE hexaboride single crystals [J]. *J Appl Phys*, 1980, 51: 574.
- [6] Kimura S, Nanba T, Kunii S, *et al.* Low energy electronic state and optical phonon in YbB_6 [J]. *J Phys Soc Jpn*, 1992, 61: 371.
- [7] Kimura S, Nanba T, Tomikawa M, *et al.* Electronic structure of rare-earth hexaborides [J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 12196.
- [8] Kitamura M. 4f levels of rare-earth hexaborides: a simple approach based on a modified orthogonalized-plane-wave method and a self-consistent-field atomic structure calculations [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49: 1564.
- [9] Jiang J, Bian J, Li L M. Study on band structure of YbB_6 and analysis of its optical conductivity spectrum [J]. *J Rare Earths*, 2007, 25: 654.
- [10] Ogita N, Nagai S, Okamoto N, *et al.* Raman scattering study of CaB_6 and YbB_6 [J]. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 461.
- [11] Ogita N, Nagaia S, Udagawa M, *et al.* Raman scattering study of rare-earth hexaboride [J]. *Physica B*, 2005, 359-361: 941.
- [12] Gavilano J L, Mushkolaj S, Rau D, *et al.* NMR studies of YbB_6 [J]. *Physica B*, 2003, 329-333: 570.
- [13] Young D P, Hall D, Torelli M E, *et al.* High-temperature weak ferromagnetism in a low-density free-electron gas [J]. *Nature*, 1999, 397: 412.
- [14] Fu L, Kane C, Mele E. Topological insulators in three dimensions [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 106803.
- [15] Moore J, Balents L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75: 121306.
- [16] Qi X L, Hughes T, Zhang S C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78: 195424.
- [17] Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: topological insulators [J]. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 3045.
- [18] Qi X L, Zhang S C. Topological insulators and superconductors [J]. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 1057.
- [19] Weng H M, Zhao J Z, Wang Z J. Topological crystalline kondo insulator in mixed valence ytterbium borides [J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 5016403.
- [20] Zhou Y Z, Kim D J, Rosa P F, *et al.* Pressure-induced quantum phase transitions in topological insulator YbB_6 [J]. *Phys Rev B*, 2015, 92: 241118.
- [21] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. *Phys Rev*, 1947, 71: 809.
- [22] Smith H G, Dolling G, Goto T. Experimental study of lattice dynamics in LaB_6 and YbB_6 [J]. *Solid State Commun*, 1985, 53: 15.
- [23] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials [J]. *Phys Rev Lett*, 1979, 43: 1494.
- [24] Segall M D, Lindan P J, Probert M J. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 2717.
- [25] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7413.
- [26] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244.
- [27] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188.
- [28] Karki B, Ackland G, Crain J. Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations [J]. *J Phys: Condens Matter*, 1997, 9: 8579.
- [29] 何熹, 付敏, 于白茹. 高压下 LaB_6 的弹性和热力学性质的第一性原理计算 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 1239.
- [30] Blanco M A, Francisco E, Luana V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model [J]. *Comput Phys Commun*, 2004, 158: 57.
- [31] 王海燕, 韩文君, 李丹, 等. ZnSe 高压物性的第一性原理研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 123.
- [32] Bertaut F, Blum P. Étude des hexaborures et de la substitution alcaline [J]. *C R Acad Sci Paris*, 1952, 234: 2621.
- [33] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. *Phys Rev*, 1947, 71: 809.
- [34] Han W, Wang Z, Li Q D. Semiconductor-insulator

- transition in a YbB_6 nanowire with boron vacancy [J]. *J Solid State Chem*, 2018, 262: 244.
- [35] Sin'ko G V, Smirnov N A. Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 6989.
- [36] Pugh S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *Philos Mag*, 1954, 45: 823.
- [37] Haines J, Leger J M, Bocquillon G. Synthesis and design of superhard materials [J]. *Ann Rev Mater Res*, 2001, 31: 1.

引用本文格式:

中文: 李继弘, 孙乾, 郑兴荣, 等. YbB_6 晶体结构、状态方程、弹性和热学性质的第一性原理计算[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 352.

英文: Li J H, Sun Q, Zheng X R, *et al.* Structure, equation of states, elastic and thermal properties of YbB_6 crystal: first-principles calculations [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 352.