

空位缺陷黄铁矿的电子结构及其浮选行为

李玉琼¹ 陈建华^{2,*} 陈 晔²

(¹广西大学化学化工学院, 南宁 530004; ²广西大学资源与冶金学院, 南宁 530004)

摘要: 采用第一性原理平面波赝势计算了含有空位缺陷的黄铁矿的电子结构, 同时讨论了空位缺陷对黄铁矿浮选行为的影响. 研究表明, 硫空位对晶胞体积影响不大, 铁空位使黄铁矿晶胞膨胀了 1.29%. 空位缺陷主要影响黄铁矿费米能级附近的电子能带结构, 并在禁带中出现了新能级. 空位的存在使黄铁矿的费米能级升高, 不利于黄铁矿的浮选. 另外, 有效质量计算表明, 空位的存在增强了黄铁矿导带底电子的定域性. Mulliken 键布居分析表明, 理想黄铁矿的 S—Fe 键的共价性大于 S—S 键, 空位导致周围原子的键之间的共价性增强, 有利于黄铁矿浮选. 综合考虑空位的存在对矿物费米能级及原子间共价性的影响, 认为空位的存在不利于黄铁矿的浮选.

关键词: 电子结构; 空位; 黄铁矿; 浮选

中图分类号: O641

Electronic Structures and Flotation Behavior of Pyrite Containing Vacancy Defects

LI Yu-Qiong¹ CHEN Jian-Hua^{2,*} CHEN Ye²

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;

²College of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China)

Abstract: Electronic structures of pyrites containing vacancies were calculated using a first-principles plane-wave pseudopotentials method. The influence of vacancy defects on pyrite flotation behavior is discussed. Results show that sulfur vacancy has little effect on volume while iron vacancy results in a cell volume expansion of 1.29%. The presence of vacancy defects mainly affects the electronic structure near the Fermi level while new energy levels are introduced into the forbidden band and this is caused by atoms close to vacancies. The presence of vacancies increases the Fermi level, which is undesirable in pyrite flotation. The calculation of effective mass indicates that the presence of vacancies increases the localization of electrons located at the bottom of the conduction band. Mulliken bond population analysis of atoms shows that the covalence of the S—Fe bond is greater than that of the S—S bond and that the presence of vacancies results in an increase in the covalence of bonds between the atoms close to the vacancies, which is beneficial to pyrite flotation. We conclude that the presence of vacancies adversely affects pyrite flotation when both the influence of vacancies on the Fermi level and the covalence between atoms are considered.

Key Words: Electronic structure; Vacancy; Pyrite; Flotation

黄铁矿广泛存在于各种矿床中, 它是生产硫磺和硫酸的主要原料, 同时也是煤矿脱硫主要去除的对象. 黄铁矿的选矿方法主要是泡沫浮选, 其原理是

利用疏水性药剂(黄药)选择性吸附在黄铁矿表面, 使黄铁矿表面疏水, 然后利用泡沫对黄铁矿进行富集, 从而实现黄铁矿和其它亲水性矿物的分离. 理想

Received: October 18, 2009; Revised: January 8, 2010; Published on Web: February 2, 2010.

*Corresponding author. Email: jhchen1971@sina.com; Tel: +86-771-3232200; Fax: +86-771-3233566.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50864001).

国家自然科学基金(50864001)资助项目

黄铁矿的硫铁摩尔比为 2:1, 自然黄铁矿的硫铁比值经常偏离化学计量比 2:1, 形成非化学计量的黄铁矿. 黄铁矿硫铁比与其可浮性的关系较为复杂, 不同学者得到不同的结论, Chanturiya 等^[1]发现造成硫铁比偏离的原因不同, 对黄铁矿浮选的影响也不同, 如由含铜、砷和金杂质造成硫铁比偏离理想值的黄铁矿, 即使在强碱性条件下 (pH=12) 可浮性也较好, 而由阴、阳离子空位造成硫铁比偏离理想值的黄铁矿则在 pH=12 条件下的回收率不超过 25%, 可浮性较差.

造成非化学计量的黄铁矿的主要原因是两种缺陷态的存在. 一是杂质缺陷的存在. 黄铁矿中经常含有一些微量成分, 它们可以通过取代方式进入黄铁矿晶格中, 如钴、镍取代铁, 砷、硒、碲取代硫等, 也可以以机械混入物的形式混入黄铁矿中, 如锌、铅、铋、银等^[2]. 另一个原因是黄铁矿晶格中阴、阳离子的缺失, 即晶格中的硫空位或铁空位, 形成空位缺陷. 杂质原子缺陷对黄铁矿性质的影响主要是由于杂质原子性质不同而造成的, 不同的杂质原子对黄铁矿性质影响不一样, 如 Savage 等^[3]发现硫铁比偏离 2:1 的掺钴和砷的黄铁矿半导体类型不同, 钴、镍和砷对黄铁矿的电化学性质影响也不同. 因此在杂质原子存在情况下, 不能单纯以硫铁比值的变化来说明黄铁矿的性质和可浮性的变化. 而空位缺陷则是由于硫原子(铁原子)的缺失造成黄铁矿晶格内部的不平衡而导致黄铁矿的性质发生变化, 能够表征铁硫比变化对黄铁矿性质的影响. 因此, 为了从理论上查清硫铁比值变化对黄铁矿的性质和浮选行为的影响, 本文建立了含硫、铁空位的黄铁矿超晶胞, 通过第一性原理计算, 从微观方面研究空位对黄铁矿电子结构的影响, 探讨空位对黄铁矿浮选行为的影响.

1 计算方法及模型

1.1 计算方法

采用 CASTEP 软件^[4-5]在密度泛函理论框架^[6-9]下对黄铁矿电子态密度、能带结构和布居进行第一性原理平面波赝势计算. 进行了交换关联函数的比较和截断能测试(见表 1 和表 2), 表 1 中还列出了晶胞参数和能隙的实验值^[10-11], 以选取较佳的交换关联函数和截断能. 在 CASTEP 软件中有两种交换关联泛函: 局域密度近似(LDA)^[12-14]和广义梯度近似(GGA)^[15-18], 两种不同的交换关联泛函下有不同的函数(见表 1), 由表可知, GGA-PW91 给出的晶格参数

表 1 计算函数对晶格常数、能隙及能量的影响

Table 1 Effects of computational functions on lattice constant, energy gap, and energy

Computational function	Lattice parameter (nm)	Band gap (eV)	E/eV
GGA-PBE	0.5408(-0.17%)	0.56	-5690.72
GGA-RPBE	0.5457(+0.74%)	0.68	-5694.74
GGA-PW91	0.5412(-0.09%)	0.58	-5700.96
GGA-WC	0.5344(-1.35%)	0.41	-5682.23
LDA-CA-PZ	0.5283(-2.47%)	0.38	-5678.32
expt.	0.5417 ^[10]	0.95 ^[11]	

The setting value of cutoff energy is 270 eV.

The data in the parentheses are the deviations of calculational values from experimental value.

和能隙值比较合理. 综合考虑晶胞参数与带隙因素(以求它们能与实际更为接近, 这样的体系更接近真实), 经过平面波截断能测试(表 2), 表明 270 eV 的截断能取值较为合理. 另外, 对价电子和离子实的相互作用采用超软赝势^[19], Brillouin 区的积分计算采用 Monkhorst-Pack(MP)方案^[20-22]. 在进行交换关联函数的选择和截断能测试的时候采用单胞模型, 对空位缺陷黄铁矿的计算采用 2×2×1 超晶胞模型, 且分别对它们采用 4×4×4 和 2×2×4 的 *k* 点网络. 几何优化的收敛标准为: 原子位移的收敛阈值为 0.02 nm, 原子间作用力的收敛阈值为 0.8 eV·nm⁻¹, 原子间的内应力收敛阈值为 0.1 GPa, 最大能量改变的收敛阈值为 2.0×10⁻⁵ eV·atom⁻¹; 自洽迭代收敛精度为 2.0×10⁻⁶ eV·atom⁻¹; 原子的赝势计算选取的价电子分别为 S 3s²3p⁴, Fe 3d⁶4s². 对所有性质的计算都采用与几何优化相同的参数, 计算态密度的时候采用的 smearing 值为 0.1 eV. 另外, 还采用了 DMol³^[22-23]软件来计算黄铁矿的费米能量, 即在 CASTEP 中对黄铁矿晶胞进行优化后, 再在 DMol³ 中用单点能及 Gamma 点(*k* 点)对优化过的晶胞进行计算得到费米能量, 所选取的参数为: 交换关联函数采用 GGA-PW91, 并采用有效核势及 DNP 基组, 精度设为 fine, 自洽场收敛阈值为 1.0×10⁻⁶ eV·atom⁻¹. 所有的计算都采用了自旋极化, 并在倒易空间中进行.

表 2 截断能测试结果

Table 2 Results of cutoff energy tests

Cutoff energy (eV)	Lattice parameter (nm)	Band gap (eV)	E/eV
250	0.5470(+0.98%)	0.58	-5698.82
260	0.5434(+0.31%)	0.59	-5700.14
270	0.5412(-0.09%)	0.58	-5700.96
280	0.5400(-0.31%)	0.57	-5701.50
290	0.5391(-0.48%)	0.57	-5701.87
300	0.5389(-0.52%)	0.57	-5702.11

1.2 计算模型

黄铁矿立方晶体的空间对称结构为 $Pa\bar{3}(T_h)$, 分子式为 FeS_2 , 属于等轴晶系, 每个单胞包含四个 FeS_2 分子单元, 铁原子分布在立方晶胞的六个面心及八个顶角上, 每个铁原子与六个相邻的硫配位, 形成八面体构造, 而每个硫原子与三个铁原子和一个硫原子配位, 形成四面体构造, 两个硫原子之间形成哑铃状结构, 以硫二聚体(S_2^{2-})形式存在, 且沿着 $\langle 111 \rangle$ 方向排列. 本文对理想黄铁矿的电子结构计算采用单胞模型, 空位的计算采用 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞模型, 而在确定空位位置的时候, 考虑到黄铁矿晶胞具有周期性结构, 理论上在任何一个位置产生一个空位都是等价的, 而我们在先前对其它硫化矿的研究中^[24]也得出与理论相同的结果, 即在体相中任一位置产生一个空位都是等价的, 因此我们选择了靠近体相中心的位置来形成空位, 计算模型如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 理想黄铁矿的电子结构

计算得到理想黄铁矿的晶格常数为 0.5412 nm, 与实验值 0.5147 nm^[10]非常接近. 能带结构和态密度见图 2 所示. 计算结果表明, 理想黄铁矿拥有间接带隙结构, 且能隙宽 0.58 eV, 低于实验值 0.95 eV^[11]. 能带结构在 -17 至 5 eV 范围内分裂为五部分, -17 至 -10 eV 范围的两组价带几乎全部由 S 3s 态贡献, 仅有少量的 Fe 3d 态和 S 3p 态贡献; 价带顶以下的 -7.5 至 -1.5 eV 范围的相应态密度由 Fe 3d 态和 S 3p 态贡献, 主要由 S 3p 态来贡献; 价带顶即费米能级以下的态密度, 主要由 S 3s 态和非成键 Fe 3d t_{2g} 态组成, 且大部分由 Fe 3d 态来贡献; 最后, 导带底主要由 S 3p 和空反键 Fe 3d e_g^* 态贡献, 仅有少量的 S 3s 态贡献. 此外, Fe 4s 态对态密度的贡献非常少, 图中没有显示, 在以下的计算中也都不显示. 计算结果与文献[25-29]的计算非常一致.

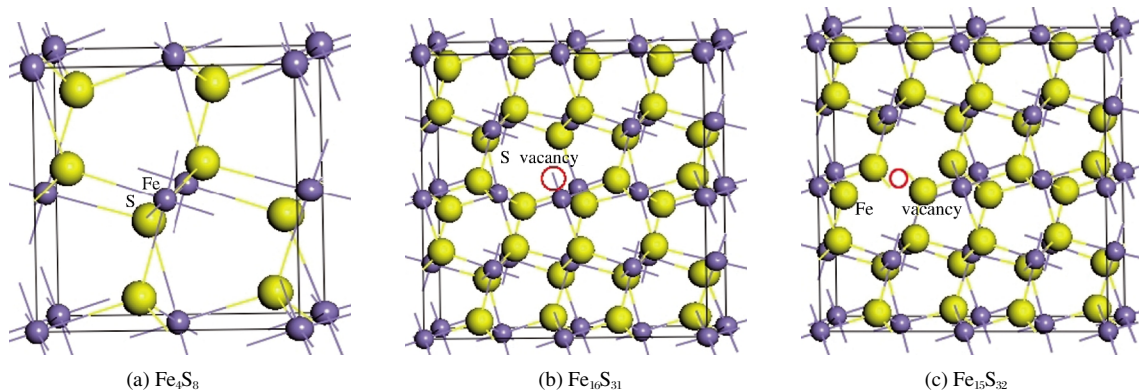


图 1 黄铁矿单胞模型(a)及 $2 \times 2 \times 1$ 硫空位(b)和铁空位(c)超晶胞模型

Fig.1 Models of unit cell (a), $2 \times 2 \times 1$ supercells with sulfur vacancy (b), and iron vacancy (c) of pyrite. Rings indicate the positions of vacancies.

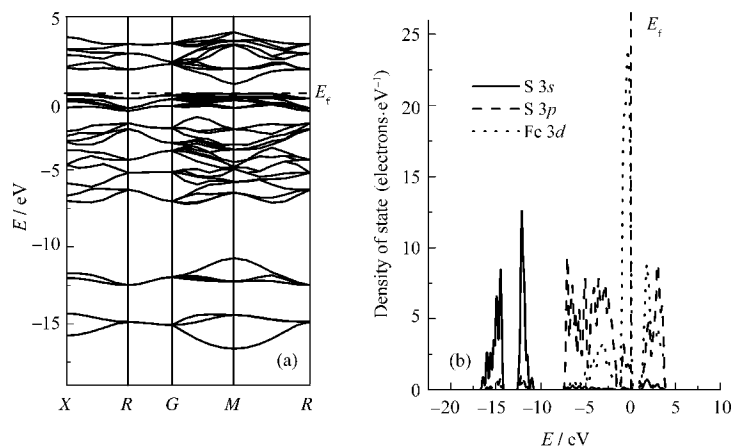


图 2 理想体相黄铁矿的能带结构(a)和分态密度(b)

Fig.2 Band structure (a) and partial density of states (b) of perfect pyrite

E_f indicates the position of Fermi energy, and the value is 0 eV.

表3 空位对黄铁矿晶体参数的影响

Type of vacancy	Cell volume (nm ³)	Length (nm)			Angle (°)		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
perfect	0.6343	1.0825	1.0825	0.5412	90.00	90.00	90.00
sulfur vacancy	0.6338	1.0823	1.0820	0.5412	90.26	89.70	89.70
iron vacancy	0.6425	1.0865	1.0884	0.5433	89.90	89.90	90.13

2.2 空位对黄铁矿电子结构的影响

表3列出了空位对黄铁矿晶胞参数的影响. 理想黄铁矿的硫铁原子比为2:1, 在一个2×2×1黄铁矿超晶胞中形成一个空位的浓度为2.08%, 且形成一个硫空位得到的硫铁比原子比为1.94:1, 而形成一个铁空位得到的硫铁原子比为2.13:1. 硫空位的产生使晶胞体积略微缩小, 而铁空位使晶胞体积膨胀1.29%, 这是因为, 硫空位的产生引起S—S键断裂, 硫二聚体变为硫单体, 而铁空位的产生使Fe—S键断裂, Fe—S键的共价性大于S—S键, 并且铁的共价半径(0.120 nm)比硫的共价半径(0.075 nm)^[30]大很多, 由于没有了铁原子的束缚, 原先与铁原子配位的硫原子容易被它们周围的原子拉近, 以致整个晶胞体积变大. 晶胞的变形也从表3中列出的晶胞边长及 α 、 β 和 γ 角度的变化中体现出来. 空位引起黄铁矿立方晶胞的 α 、 β 和 γ 角度略微变化, 三个角度都偏离了理想晶胞的90°, 其中以硫空位偏离的幅度稍大.

由图3的态密度图可以看出, 由于缺少了一个硫原子或一个铁原子的贡献, 黄铁矿的总态密度减少了. 缺少一个铁原子降低的总态密度最多, 同时两类空位的存在都使总态密度峰向低能方向移动. 由图3和图4的能带结构图可以知道, 空位的产生对费米能级附近的电子能带结构影响较大. 硫空位的存在引起费米能级附近产生了新能级. 图5中绘出

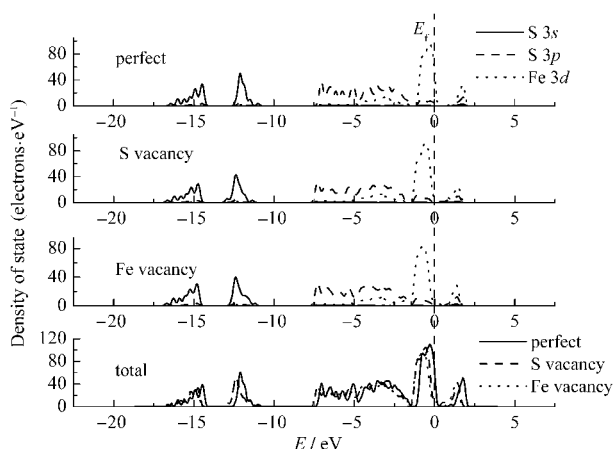


图3 理想及空位黄铁矿的分态密度和总态密度
Fig.3 Partial and total density of states of perfect pyrite and pyrite with vacancies

了与空位相邻的硫原子及铁原子的态密度图. 从图5(a, b)的分析可以知道, 与硫空位相邻的硫原子和铁原子在费米能级附近产生了新的态密度峰, 并且分别由S 3p和Fe 3d贡献, 因此费米能级附近产生的新能带主要是由与空位相邻的硫原子和铁原子所引起. 这与Birkholz等^[31]的研究结果一致, 他们针对肖特基硫缺陷类型黄铁矿的研究表明, 因五重配位的铁(FeS₅)而产生的一个*a*能级, 联合S *sp*³态在禁带中形成了能量低于理想黄铁矿导带的反键轨道(σ^* 缺陷态), 并且如果这种空位的浓度很高, 在禁带中的态密度也会很高, 形成缺陷能带. 从铁空位周围硫原子的态密度图(图5(c))可知, 与空位相邻的硫原子的态密度在费米能级附近发生了变化, 从而影响铁空位黄铁矿在费米能级附近能带结构的变化.

另一方面, 从图3及表4可以知道, 硫和铁空位都使黄铁矿的费米能级升高了. 硫化矿的黄药捕收剂浮选是一个电化学过程, 根据陈建华等^[32]对黄药

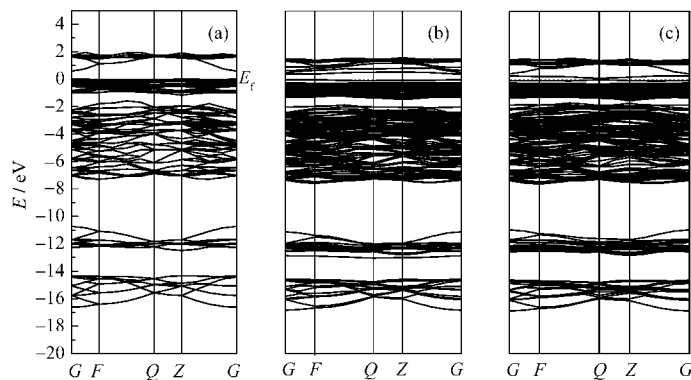


图4 理想黄铁矿(a)以及硫空位(b)和铁空位(c)黄铁矿的能带结构
Fig.4 Band structures of perfect pyrite (a), pyrite with sulfur vacancy (b), and iron vacancy (c)

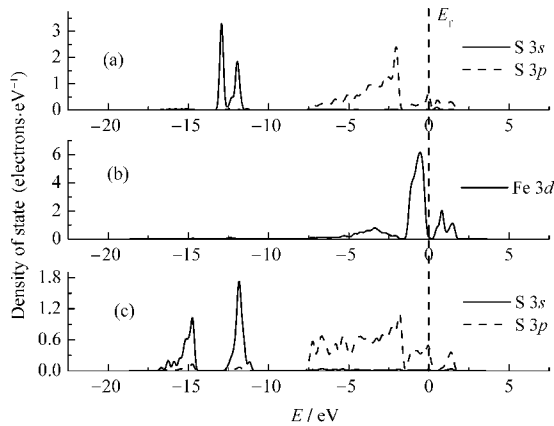


图5 与空位相邻的硫原子及铁原子的态密度图

Fig.5 Density of states of sulfur and iron atoms close to vacancy

(a) sulfur atom close to sulfur vacancy, (b) iron atom close to sulfur vacancy, (c) sulfur atom close to iron vacancy

与硫化矿物作用的能带模型的研究可知,矿物费米能级降低有利于黄药电子向矿物传递,从而有利于黄药被氧化成双黄药吸附在矿物表面上.相反地,矿物费米能级升高不利于黄药的吸附.因此,空位的存在降低了黄铁矿的可浮性,这与浮选实践一致.另外,两种类型的空位都使黄铁矿的能隙增大,硫空位使能隙值由理想黄铁矿的 0.58 增大为 0.88 eV,铁空位使能隙增大为 0.67 eV,并且由间接能隙变为直接能隙.

另外表 4 同时也给出了黄铁矿导带底和价带顶的电子和空穴有效质量.由表可见理想黄铁矿导带底的电子有效质量小于空穴有效质量,电子的活性大于空穴.空位缺陷导致黄铁矿导带底电子有效质量变大,说明空位缺陷增强了黄铁矿导带底电子的局域性.电子有效质量的计算表明,与空位黄铁矿相比,理想黄铁矿的导带底的电子离域性更大,电子具有更高的活性,而空位黄铁矿导带底电子的局域性较大,电子的活性降低.

2.3 Mulliken 布居分析

根据键的 Mulliken 重叠布居可以估计键的共价和离子性大小,高的布居值表明键呈共价性,而低

表 4 空位缺陷对黄铁矿性质的影响

Table 4 Effect of vacancy on properties of pyrite

Type of vacancy	Type of gap	Energy gap (eV)	E_f/eV	m_n^*/m_0	m_p^*/m_0
perfect	indirect	0.58	-5.916	-0.752	-3.003
sulfur vacancy	indirect	0.88	-5.780	-2.207	321.304
iron vacancy	direct	0.67	-5.815	-2.969	3.779

m_0 is the mass of free electron; m_n^* and m_p^* represent the effective masses of electron and hole, respectively; E_f is the Fermi energy.

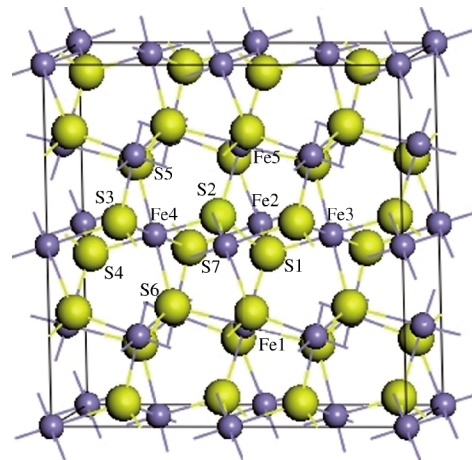


图 6 Mulliken 布居分析对应的原子位置图

Fig.6 The corresponding position of atoms for Mulliken population analysis

的布居值表明键之间为离子相互作用^[33-34].空位的产生主要对它周围的原子的影响较大,因此对键的 Mulliken 布居分析主要是针对空位周围的原子.分析结果列于表 5 中,图 6 显示了与表 5 中原子编号相对应的晶胞模型.

由表 5 对理想黄铁矿的键的布居分析可知,在黄铁矿体相中, S—Fe 键之间的共价性大于 S—S

表 5 空位对键的 Mulliken 布居的影响

Table 5 Effect of vacancy on Mulliken population of bond

Type of vacancy	Bond	Population	Bond length (nm)	
Perfect	S1—Fe1	0.49	0.2258	
	S1—Fe2	0.30	0.2259	
	S1—Fe3	0.48	0.2259	
	S1—S2	0.25	0.2191	
	S2—Fe2	0.30	0.2259	
	S2—Fe5	0.49	0.2258	
	Fe4—S2	0.48	0.2258	
	Fe4—S3	0.30	0.2258	
	Fe4—S4	0.48	0.2258	
	Fe4—S5	0.49	0.2259	
	Fe4—S6	0.49	0.2259	
	Fe4—S7	0.30	0.2258	
	S vacancy (S2 vacancy)	S1—Fe1	0.47	0.2313
		S1—Fe2	0.48	0.2259
S1—Fe3		0.45	0.2312	
Fe4—S3		0.30	0.2254	
Fe4—S4		0.48	0.2173	
Fe4—S5		0.51	0.2233	
Fe4—S6		0.50	0.2282	
Fe vacancy (Fe4 vacancy)	Fe4—S7	0.34	0.2217	
	S1—S2	0.30	0.2150	
	S2—Fe2	0.35	0.2233	
	S2—Fe5	0.54	0.2234	

键,但是部分 S—Fe 键的共价性明显低于其它的 S—Fe 键,如 S—Fe 键之间的布居值最大为 0.49,而一部分布居值仅为 0.30,与 S—S 键之间的值(0.25)接近.键长方面,S—S 键的键长小于 S—Fe 键长.

硫空位对相邻原子的影响较大.硫空位情况下,与空位相邻的 S1 原子与跟其配位的 Fe1 和 Fe3 原子之间的键的布居值略微降低(与理想黄铁矿比较,以下同),并且键长显著增大,表明它们之间的共价性变弱;而 S1 与配位 Fe2 原子之间的键的布居值由 0.30 增大到 0.48,而键长变化不大,它们之间的共价性显著增强.与空位相邻的 Fe4 原子跟与之配位的大部分硫原子之间的键的布居值变化不明显,表明硫空位对相邻铁原子与周围配位硫原子之间的共价键性质影响不大,但是对其键长产生了影响,键长明显变短.

铁空位情况下,与空位相邻的 S2—S1 键、以及相邻 S2 原子跟与其配位的铁原子(Fe2 和 Fe5)的键之间的键的布居值都增大,并且键长明显都变短,表明 S2 原子跟与其配位的原子之间的键的共价性呈明显增强趋势.

对空位缺陷的黄铁矿的 Mulliken 键的布居分析表明,空位缺陷的存在增强了其周围原子的键之间的共价性,而硫化矿物的共价性越强,与弱极性的黄药的吸附作用越强,因此空位导致周围原子键之间的共价性增强有利于黄铁矿浮选.前面提到,空位的存在使黄铁矿的费米能级升高,不利于黄铁矿的浮选,而对 Mulliken 键的布居的分析却表明空位有利于黄铁矿的浮选(键的共价性增强),可以从以下方面来对空位对黄铁矿可浮性的影响进行总体评价,即,矿物费米能级影响黄药的电化学氧化过程,而矿物的共价性影响黄药的吸附能力,黄铁矿的可浮性取决于二者的共同作用,但电化学因素在黄铁矿的浮选中占主导作用,因此空位的存在不利于黄铁矿的浮选.

3 结 论

(1) 硫空位对黄铁矿晶胞体积影响不大,但是使黄铁矿立方晶胞的 α 、 β 和 γ 角偏离理想晶体($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)的幅度比铁空位大;铁空位使黄铁矿晶胞膨胀了 1.29%;

(2) 空位缺陷主要影响黄铁矿费米能级附近的电子能带结构,并在禁带中出现了新能级;另一方面,空位的存在使黄铁矿费米能级升高,不利于黄铁

矿的浮选;

(3) 理想黄铁矿的导带底的电子离域性较大,空位黄铁矿导带底电子的局域性较大;

(4) 键的 Mulliken 布居分析表明,理想黄铁矿的 S—Fe 键的共价性大于 S—S 键,空位引起周围原子的键之间的共价性增强,有利于黄铁矿浮选.

(5) 综合考虑空位的存在对矿物费米能级及原子间共价性的影响,认为空位不利于黄铁矿的浮选.

References

- 1 Chanturiya, V. A.; Fedorov, A. A.; Matveeva, T. N. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **2000**, **34**: 163
- 2 Abraitis, P. K.; Pattrick, R. A. D.; Vaughan, D. J. *International Journal of Mineral Process*, **2004**, **74**: 41
- 3 Savage, K. S.; Stefan, D.; Lehner, S. W. *Applied Geochemistry*, **2008**, **23**: 103
- 4 Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. *Zeitschrift Fuer Kristallographie*, **2005**, **220**: 567
- 5 Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2002**, **14**: 2717
- 6 Xie, X. D.; Lu, D. *Energy band theory of solids*. Shanghai: Fudan University Press, 1998: 1–26 [谢希德, 陆 栋. 固体能带理论, 上海: 复旦大学出版社, 1998: 1–26]
- 7 Marzari, N.; Vanderbilt, D.; Payne, M. C. *Physical Review Letters*, **1997**, **79**: 1337
- 8 Jones, R. O.; Gunnarsson, O. *Reviews of Modern Physics*, **1989**, **61**: 689
- 9 Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review*, **1965**, **140**: A1133
- 10 Prince, K. C.; Matteucci, M.; Kuepper, K. Chiuzbaian, S. G.; Barkowski, S.; Neumann, M. *Physical Review*, **2005**, **71**: 085102
- 11 Schlegel, P.; Wachter, P. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **1976**, **9**: 3363
- 12 Temmerman, W. M.; Durham, P. J.; Vaughan, D. J. *Physics and Chemistry of Minerals*, **1993**, **20**: 248
- 13 Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Physical Review Letters*, **1980**, **45**: 566
- 14 Perdew, J. P.; Zunger, A. *Physical Review B*, **1981**, **23**: 5048
- 15 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters*, **1996**, **77**: 3865
- 16 Hammer, B.; Hansen, L. B.; Norskov, J. K. *Physical Review B*, **1999**, **59**: 7413
- 17 Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B*, **1992**, **46**: 6671
- 18 Wu, Z.; Cohen, R. E. *Physical Review B*, **2006**, **73**: 235116
- 19 Vanderbilt, D. *Physical Review B*, **1990**, **40**: 7892
- 20 Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Physical Review B*, **1976**, **13**: 5188

- 21 Pack, J. D.; Monkhorst, H. J. *Physical Review B*, **1977**, **16**: 1748
- 22 Delley, B. *Journal of Chemical Physics*, **1990**, **92**: 508
- 23 Delley, B. *Journal of Chemical Physics*, **2000**, **113**: 775622
- 24 Zeng, X. Q. Master Thesis. Nanning: Guangxi University, 2009
[曾小钦. 硕士学位论文. 南宁: 广西大学, 2009]
- 25 Edelhofer, R.; Sandström, Å.; Paul, J. *Applied Surface Science*, **2003**, **206**: 300
- 26 Von Oertzen, G. U.; Jones, R. T.; Gerson, A. R. *Physics and Chemistry of Minerals*, **2005**, **32**: 255
- 27 Womes, M.; Karnatak, R. C.; Esteva, J. M.; Lefebvre, I.; Alla, G.; Olivier-Fourcade, J.; Jumas, J. C. *Journal of Physical Chemistry Solids*, **1997**, **58**: 345
- 28 von Oertzen, G. U.; Skinner, W. M.; Nesbitt, H. W. *Physical Review B*, **2005**, **72**: 235427
- 29 Opahle, I.; Koepf, K.; Eschrig, H. *Computational Materials Science*, **2000**, **17**: 206
- 30 Li, M. L. Concise handbook of chemical data. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 9-12 [李梦龙. 化学数据速查手册. 北京: 化学工业出版社, 2003: 9-12]
- 31 Birkholz, M.; Fiechter, S.; Hartmann, A.; Tributsch, H. *Physical Review B*, **1991**, **43**: 11926
- 32 Chen, J. H.; Feng, Q. M.; Lu, Y. P. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2000**, **10**: 426 [陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 中国有色金属学报, **2000**, **10**: 426]
- 33 Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Shah, R.; Payne, M. C. *Molecular Physics*, **1996**, **89**: 571
- 34 Segall, M. D.; Shah, R.; Pickard, C. J.; Payne, M. C. *Physical Review B*, **1996**, **54**: 16317