

基于第一性原理研究银和铜对二氧化铪电子和光学性质的影响

柴辅乾

兰州交通大学数理学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年5月23日; 录用日期: 2025年6月21日; 发布日期: 2025年6月30日

摘要

二氧化铪的物理性质对于理解功能性材料的使用至关重要。基于第一性原理研究了二氧化铪的结构、电子和光学特性。进一步研究了Ag和Cu对HfO₂电子和光学性质的影响。结果表明: 二氧化铪的晶格参数与实验结果符合得很好。二氧化铪是具有3.78 eV的直接带隙绝缘体, Ag和Cu掺杂可显著促进价带与导带间的电子跃迁行为。由于Hf-4d态的作用, 二氧化铪展现出强烈的紫外响应特性。通过能量损失函数分析发现, Ag和Cu合金元素的引入能够有效优化二氧化铪的光学存储特性。

关键词

二氧化铪, 掺杂, 电子性质, 光学性质

Investigating the Effects of Silver and Copper on the Electronic and Optical Properties of Hafnium Dioxide Using First-Principle

Fuqian Chai

School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: May 23rd, 2025; accepted: Jun. 21st, 2025; published: Jun. 30th, 2025

Abstract

The physical properties of hafnium dioxide are critical to understanding the use of functional materials. The structural, electronic and optical properties of hafnium dioxide are investigated based on first principles. The effects of Ag and Cu on the electronic and optical properties of HfO₂ were further investigated. The results show that the lattice parameters of hafnium dioxide are in good

agreement with the experimental results. Hafnium dioxide is a direct bandgap insulator with 3.78 eV, and Ag and Cu doping significantly promote the electron-leaping behavior between valence and conduction bands. Hafnium dioxide exhibits strong ultraviolet response properties due to the Hf-4d state. The introduction of Ag and Cu alloying elements is found to effectively optimize the optical storage properties of hafnium dioxide by energy loss function analysis.

Keywords

HfO₂, Dopant, Electronic Properties, Optical Properties

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二氧化铪(HfO₂)是一种重要的化合物，因具有宽带隙、高介电常数和在硅上的良好稳定性等优异性能，在栅极电介质[1]、陶瓷[2]、干涉滤波器[3]、光学涂层[4]、保护层[5]、超硬和耐火材料[6]等众多领域有着广泛应用。在常压环境中，HfO₂存在三种主要晶型[7]，低温时为单斜相(*P2₁/c*)，此相在低温下较为稳定；随着温度不断升高，2000 K 左右时会转变为四方相(*P4₂/nmc*)；当温度进一步升高，最终在 2870 K 左右时会形成立方相(*Fm3m*)，进而在 3118 K 时熔化，该相是四方结构的特例，可通过使晶格常数 *c/a* 之比等于 $\sqrt{2}$ ，并将氧原子对在 *z* 方向上移动到其在单元格中的中心位置，从后者得到。除了常压下的三种晶型，在高压下，单斜结构转变为正菱形-I (*Pbca*)相，然后转变为正菱形-II (*Pnma*)相[8]。此外，还有改性萤石相(*Pa3*) [9]等。Zhao 等[10]通过 LDA 和 GGA 泛函，计算了 HfO₂ 的晶格参数、振动频率与介电性能，发现 GGA 对晶格常数的预测更接近实验值。Rignanese 等[11]使用 ABINIT 软件包结合局部密度近似，研究了 HfO₂ 立方相和四方相的玻恩有效电荷张量、声子频率及介电常数张量，阐明了极性振动对介电响应的贡献。Caravaca 等[9]采用基于赝势和局部基组的 SIESTA 方法，系统计算了 HfO₂ 的 *P2₁/c*、*Pbca*、*Pnma*、*Fm3m*、*P4₂/nmc* 和 *Pa3* 相的电子、弹性和平衡特性，揭示了不同晶型的稳定性差异。Terki 等[12]利用 WIEN2k 代码，研究了立方相 HfO₂ 的结构、弹性及电子能带结构，分析了其金属–绝缘体转变特性。Koller 等[13]使用原始的 TB-mBJ 参数计算出单斜 HfO₂ 的带隙为 5.83 eV。固体材料的宏观性能与其微观结构特征密切相关。尽管 Caravaca 等[9]已报道了立方 HfO₂，但立方 HfO₂ 的结构特征和光学特性尚不清楚。此外，合金化作为调控固体物理与机械性能的重要手段[14]，其对 HfO₂ 电子结构与光学特性的改性机制尚不明确。

为系统揭示 HfO₂ 的电子与光学特性调控机制，本工作基于第一性原理计算，对立方相 HfO₂ 的结构、电子结构及光学响应展开深入研究，并进一步探究过渡金属(TM = Ag 和 Cu)掺杂对其性能的改性效应。

2. 计算方法

根据文献报道，第一性原理计算是从电子和原子尺度研究固体材料本征属性的重要方法[15]。本工作中，针对 HfO₂、银掺杂 HfO₂ 和铜掺杂 HfO₂ 体系的全部计算均基于第一性原理。在密度函数理论(DFT) [16]框架内，使用 VASP 中的投影缀加波(PAW)方法进行了几何优化。交换相关函数使用了广义梯度近似法(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)势[17]。Hf 和 O 的电子构型分别为 4f¹⁴5d²6s² 和 2s²2p⁴。基于平面波截断能和 k 点网格的收敛性测试，在所有计算中，截断能量设置为 700 eV，根据 Monkhorst-Pack

方案，几何优化计算使用了 $7 \times 7 \times 7$ 的 k 点网格[18]。能量和力的收敛标准分别为 1×10^{-9} eV 和 0.01 eV/Å。

3. 结果和讨论

3.1. 结构性质

已有文献研究表明， HfO_2 常见的晶体结构包括单斜相、四方相和立方相。本工作中 HfO_2 晶体呈现立方结构，其空间群符号为 $Fm\bar{3}m$ ，对应国际晶体学表中的编号为 225。通过实验测定， HfO_2 的晶格参数 $a = b = c$ 值为 5.08 Å [19]。在 HfO_2 晶体结构中，Hf 原子与 O 原子分别处于特定的 Wyckoff 位置，其中 Hf 原子占据 $4a(0, 0, 0)$ 位点，O 原子则位于 $8c(1/4, 1/4, 1/4)$ 位点。为深入探究过渡金属元素对 HfO_2 电子结构与光学性质的影响，基于 HfO_2 晶体的对称性，本研究采用原子替换方法，将 HfO_2 晶体结构中的三个 Hf 原子分别替换为 Ag 原子和 Cu 原子。同时，为了系统分析 Ag 和 Cu 掺杂对 HfO_2 性质的影响，构建了 $2 \times 2 \times 2$ 的 HfO_2 超晶胞模型。经计算，在该模型体系下， HfO_2 的掺杂浓度设定为 25%。图 1 直观呈现了立方 HfO_2 的结构模型。

固体材料的结构稳定性与其原子及近邻原子间的电子相互作用密切相关，这种作用本质上通过化学键的形式得以体现[20]。观察图 1 所示的立方 HfO_2 结构可见，其由对称分布的 Hf 原子与 O 原子构成，二者通过局部轨道杂化形成特征性的 Hf-O 键。本研究计算得到的 Hf-O 键键长为 2.13 Å，与文献报道的理论值(2.09 Å)[7]高度吻合，偏差仅约 1.87%。这一结果表明， HfO_2 中对称分布的 Hf-O 键通过强化学键作用有效增强了晶体结构的稳定性。

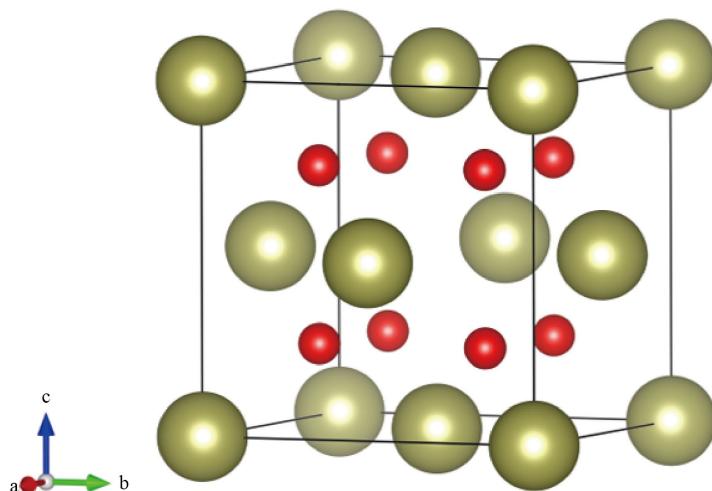


Figure 1. Structural model of TM (TM = Ag and Cu)-doped HfO_2
图 1. TM (TM = Ag 和 Cu)掺杂 HfO_2 的结构模型

为系统分析结构特征，表 1 汇总了 HfO_2 、银掺杂 HfO_2 及铜掺杂 HfO_2 的计算晶格参数、密度和体积数据。为验证计算结果的可靠性，研究中采用两种典型交换关联函数展开对比分析：广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)。计算结果显示，基于 LDA、PBE 和 PBEsol 得到的 HfO_2 晶格参数分别为 4.976 Å、 5.022 Å 和 4.986 Å。进一步对比发现，PBE 计算所得晶格参数与 Wang 等[19]报道的实验数据(5.08 Å)高度吻合，误差仅为 1.15%，这是由于实验结果在室温下获得，而本研究基于绝对温度 0 K 下计算。鉴于此，本研究选定 PBE 作为电子结构和光学性质计算的理论方法。

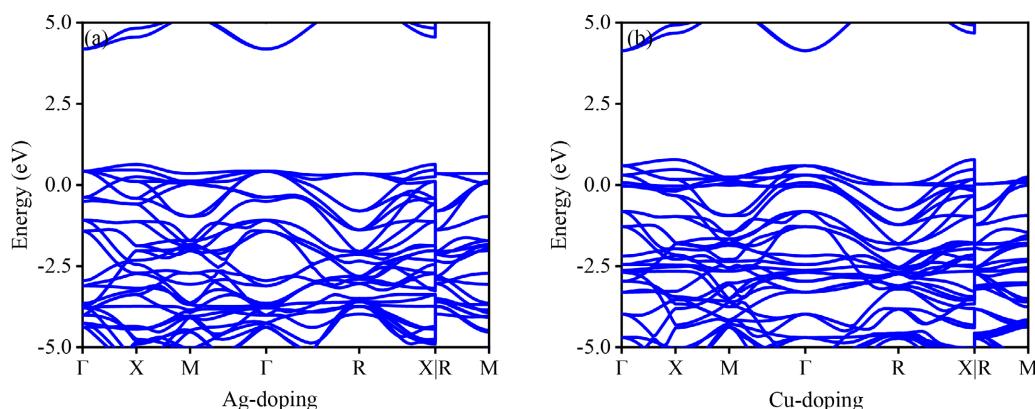
当引入 Ag 或 Cu 原子进行掺杂时，研究发现掺杂 Ag 的 HfO₂ 计算晶格参数大于 HfO₂，而掺 Cu 的 HfO₂ 的计算晶格参数则小于 HfO₂。本工作中，掺 Ag 与掺 Cu 的 HfO₂ 的晶格参数分别为 5.15 Å 和 4.918 Å。这一差异直接反映在晶体密度与体积上：掺 Ag 的 HfO₂ 和掺 Cu 的 HfO₂ 的计算密度小于 HfO₂，掺 Ag 的 HfO₂ 体积大于 HfO₂，而掺 Cu 的 HfO₂ 的体积则小于 HfO₂。上述现象被认为与掺杂金属(Ag 和 Cu)和 HfO₂ 基体间的局部轨道杂化效应密切相关，具体作用机制将在电子结构分析部分展开详细讨论。

Table 1. Calculated lattice parameters (Å), density ρ (g/cm³) and volume V (Å³) HfO₂, Ag-doped and Cu-doped HfO₂
表 1. 计算得出的 HfO₂、掺银和掺铜 HfO₂ 的晶格参数(Å)、密度 ρ (g/cm³) 和体积 V (Å³)

Type	Method	a	ρ	V
HfO ₂	LDA	4.976	11.344	123.24
	PBE	5.022	11.036	126.678
	PBEsol	4.986	11.277	123.971
	LDA [21]	4.982	11.305	
	GGA [21]	5.075	10.682	
	Exp [22]	5.110	10.478	
	LDA [23]	5.181		
	GGA [23]	5.241		
Ag-doping	Exp [24]	5.08		
	PBE	5.15	7.658	136.629
Cu-doping	PBE	4.918	6.938	118.979

3.2. 电子性质

为探究电子特性，图 2(a)~(c) 描述的是 Ag 掺杂 HfO₂、Cu 掺杂 HfO₂ 和 HfO₂ 计算的能带结构。HfO₂、Ag 掺杂 HfO₂ 和 Cu 掺杂 HfO₂ 的布里渊区路径沿 $\Gamma \rightarrow X \rightarrow U | K \rightarrow \Gamma \rightarrow L \rightarrow W \rightarrow X$ 和 $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R \rightarrow X | R \rightarrow M$ 轴展开。分析表明，导带的最小值和价带的最大值位于同一高对称 Γ 点，对应的带隙为 3.78 eV，这说明 HfO₂ 属于直接带隙绝缘体。值得关注的是，与 HfO₂ 相比，Ag 掺杂 HfO₂ 和 Cu 掺杂 HfO₂ 呈现出金属特性，这是由于部分能带跨越了费米能级。通过态密度(DOS)分析可知，HfO₂ 的电子特性主要与 Hf-4d 态和 O-2p 态相关。当 HfO₂ 中的 Hf 原子被 Ag 或 Cu 原子取代后，研究发现 Ag 掺杂和 Cu 掺杂均能增强价带与导带之间的电子相互作用。



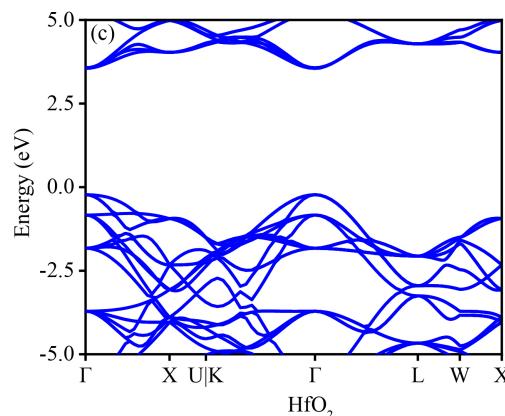


Figure 2. Calculated band structure for (a) Ag-doped HfO_2 , (b) Cu-doped HfO_2 and (c) HfO_2
图 2. (a) 掺银 HfO_2 、(b) 掺铜 HfO_2 和(c) HfO_2 的计算能带结构

为了揭示电子特性的本质, 图 3(a)~(c)给出了 Ag 掺杂 HfO_2 、Cu 掺杂 HfO_2 和 HfO_2 的计算态密度(包括总态密度和分波态密度)。分析表明, HfO_2 的 DOS 图谱主要由 O-2p 态、Hf-4d 态和部分 Hf-4p 态构成, 且整体呈现明显的能量分区特征: 低能区(-6.56 eV 至-2.69 eV), 主要由 O-2p 态、Hf-4d 态和少量 Hf-4p 态杂化贡献, 体现了强离子键与部分共价键的混合特征。中高能区(-2.70 eV 至 0 eV), 以 O-2p 态为主导, 伴随部分 Hf-4d 态的参与, 形成价带顶的主要电子结构。能量区间的电子贡献差异表明, HfO_2 的电子状态随能量升高逐渐从 Hf-O 杂化主导转向 O-2p 轨道主导。结合能带结构分析, 其导带主要由 Hf-4d 态决定, 而价带则由 O-2p 态与 Hf-4d 态共同贡献。

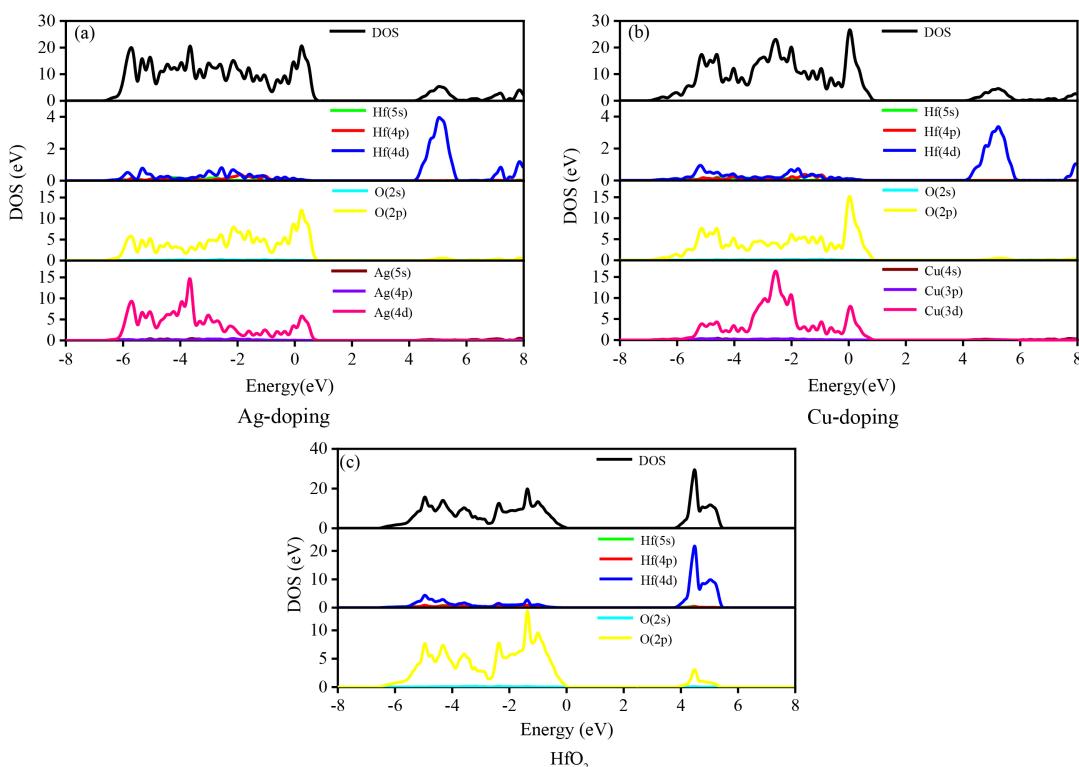


Figure 3. Calculated density of state for (a) Ag-doped HfO_2 , (b) Cu-doped HfO_2 and (c) HfO_2
图 3. (a) 掺银 HfO_2 、(b) 掺铜 HfO_2 和(c) HfO_2 的计算状态密度

当 HfO_2 中的 Hf 原子被 Ag 或 Cu 原子取代时，一个典型特征是 Ag 和 Cu 合金元素会诱导 O-2p 态与 Hf-4d 态从低能区向费米能级方向迁移。这意味着 Ag 和 Cu 的引入增强了费米能级附近价带与导带之间的电子跃迁概率，进而优化了 HfO_2 的电子特性。从电子杂化角度分析，Ag 原子与 O 原子间形成部分局部杂化，形成特征性的 Ag-O 键；Cu 原子与 O 原子间的局部杂化则生成相应的 Cu-O 键。

3.3. 光学性质

众所周知，固体的光学性质是基础研究和工业应用(半导体、固体燃料电池和气体传感器)的主要课题 [25]。同时，光学性质是最重要和最广泛研究的性质，它与电子、热和磁性质密切相关。光学特性包括介电函数、吸收系数、折射率、能量损失函数和反射率，它们之间相互关联。介电函数定义为[26]: $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$ 。其中， $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电函数的实部， $\varepsilon_2(\omega)$ 为虚部。一般来说，介电函数与电子结构有关。材料的电子极化性和电子吸收分别与介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 有关。虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可用以下关系式计算[27]:

$$\varepsilon_2(\omega)=\frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0}\sum_{k,v,c}|\psi_k^c|\hat{u}\times r|\psi_k^v|\delta(E_k^c-E_k^v-\hbar\omega) \quad (1)$$

实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 是由虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 利用 Kramers-Kronig 关系计算[28]:

$$\varepsilon_1(\omega)=1+\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{(\omega')^2\varepsilon_2(\omega)}{(\omega')^2-\omega^2}d\omega' \quad (2)$$

根据实部和虚部可以推导出其他线性宏观光学性质，如吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、能量损失函数 $L(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ ，可以用以下公式计算[29]:

$$\alpha(\omega)=\sqrt{2}\omega\left[\sqrt{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2}-\varepsilon_1\right]^{1/2} \quad (3)$$

$$L(\omega)=\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right)=\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)} \quad (4)$$

$$R(\omega)=\left|\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)+j\varepsilon_2(\omega)}-1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)+j\varepsilon_2(\omega)}+1}\right|^2 \quad (5)$$

基于上述结构与电子特性分析，进一步对 HfO_2 、Ag 掺杂 HfO_2 和 Cu 掺杂 HfO_2 的光学特性展开研究。本工作选取吸收光谱、能量损失函数和反射率作为光学性质展开分析。图 4(a)~(c)展示了 HfO_2 及两种掺杂体系的吸附系数、能量损失函数和反射率计算结果。从图 4(a)中分析表明，三类材料均呈现两个主要吸附峰。 HfO_2 吸附峰值分别为 6.81 eV 和 9.53 eV，表明其具有显著的紫外光响应特性，该吸附行为由导带空态与价带占据态之间的电子跃迁所主导。尽管 Ag 和 Cu 掺杂 HfO_2 仍保留双吸附峰特征，但峰值能量呈现减小现象，对于掺 Ag 的 HfO_2 ，第一吸附峰值在 2.91 eV 处，略低于 HfO_2 ；对于掺 Cu 的 HfO_2 ，第一吸附峰值在 2.81 eV 处。从图中可以看到，金属掺杂通过改变电子结构调制了 HfO_2 的光学响应特性，具体表现为 Ag 掺杂和 Cu 掺杂导致紫外吸收峰向低能量方向移动。图 4(b)展示了 HfO_2 、Ag 掺杂 HfO_2 和 Cu 掺杂 HfO_2 的计算能量损失函数。结果表明， HfO_2 的能量损失函数仅呈现一个峰值，其计算峰值位于 11.46 eV 处，对应能量损失值为 18.96。当 HfO_2 中的 Hf 原子被 Ag 或 Cu 原子取代后，高能区出现一个新的能量损失峰，且掺 Ag 与掺 Cu 的 HfO_2 的能量损失峰整体从低能区向高能区迁移。除了吸附系数和能量损失函数，我们还进一步研究了 HfO_2 、Ag 掺杂 HfO_2 和 Cu 掺杂 HfO_2 的反射率。如图 4(c)所示，在静态极限下， HfO_2 、Ag 掺杂 HfO_2 和 Cu 掺杂 HfO_2 的反射率分别为 5.2%，79.4% 和 80.1%，对于 HfO_2 ，

R 在 10.8 eV 处取得最大值 82.5%；对于 Ag 掺杂 HfO₂ 和 Cu 掺杂 HfO₂，在 5.94 eV 和 5.7 eV 处分别达到最小值 7.9% 和 4.1%。

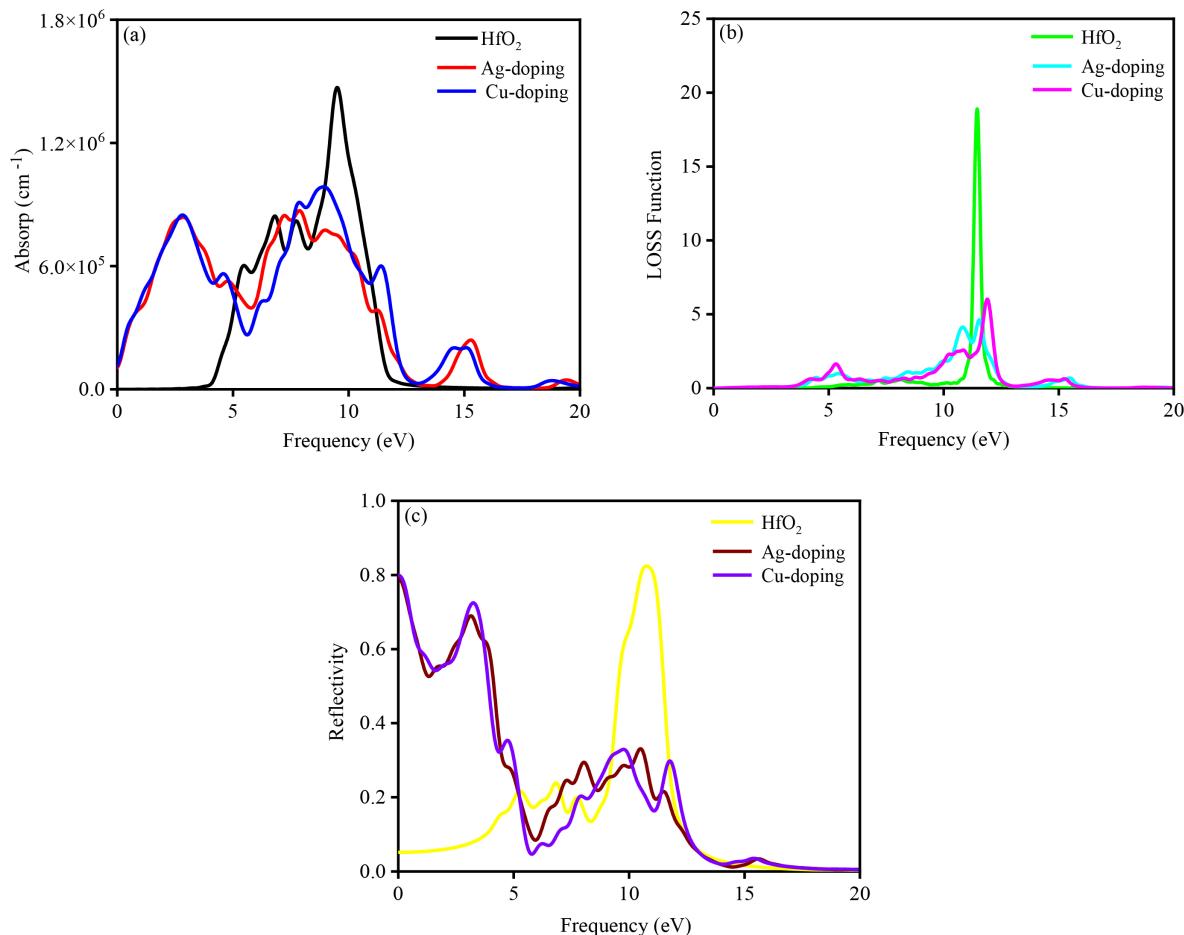


Figure 4. (a) Calculated adsorption coefficient, (b) Energy loss function, (c) Reflectivity of the HfO₂, Ag-doped and Cu-doped HfO₂

图 4. 二氧化铪、掺银和掺铜二氧化铪的(a) 计算吸附系数、(b) 能量损失函数和(c) 反射率

4. 结论

在本工作中，我们利用第一性原理计算研究了 HfO₂ 的结构、电子和光学特性。为进一步优化电子与光学特性，本工作深入探究了过渡金属(TM = Ag 和 Cu)对 HfO₂ 电子结构及光学性能的调控机制。结果表明：通过 GGA 计算出的 HfO₂ 晶格参数与实验数据吻合。HfO₂ 是直接带隙绝缘体，其带隙为 3.78 eV。Ag 和 Cu 合金元素能诱导 Hf-4d 态和 O-2p 态从低能区迁移到费米水平，从而改善 HfO₂ 的电子特性。此外，HfO₂ 在紫外区有两个主要吸附峰，表明其具有紫外线响应。如上所述，我们认为 HfO₂ 是一种前景广阔的功能材料，可用于半导体、固体燃料电池和气体传感器。

参考文献

- [1] Zhu, S., Xu, J., Wang, L. and Huang, Y. (2013) Improved Interface Properties of an HfO₂ Gate Dielectric Gaas MOS Device by Using SiN_x as an Interfacial Passivation Layer. *Chinese Physics B*, **22**, Article ID: 097301.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/9/097301>

- [2] Ohtaka, O., Fukui, H., Kunisada, T., Fujisawa, T., Funakoshi, K., Utsumi, W., et al. (2001) Phase Relations and Volume Changes of Hafnia under High Pressure and High Temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, 1369-1373. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00843.x>
- [3] Franta, D., Ohlídal, I., Nečas, D., Vižd'á, F., Caha, O., Hasoň, M., et al. (2011) Optical Characterization of HfO₂ Thin Films. *Thin Solid Films*, **519**, 6085-6091. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.128>
- [4] Aarik, J., Mändar, H., Kirm, M. and Pung, L. (2004) Optical Characterization of HfO₂ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Thin Solid Films*, **466**, 41-47. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.110>
- [5] Mergia, K., Liedtke, V., Speliotis, T., Apostolopoulos, G. and Messoloras, S. (2008) Thermo-Mechanical Behaviour of HfO₂ Coatings for Aerospace Applications. *Advanced Materials Research*, **59**, 87-91. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.59.87>
- [6] Lowther, J.E., Dewhurst, J.K., Leger, J.M. and Haines, J. (1999) Relative Stability of ZrO₂ and HfO₂ structural Phases. *Physical Review B*, **60**, 14485-14488. <https://doi.org/10.1103/physrevb.60.14485>
- [7] Terki, R., Bertrand, G., Aourag, H. and Coddet, C. (2008) Cubic-to-Tetragonal Phase Transition of HfO₂ from Computational Study. *Materials Letters*, **62**, 1484-1486. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.006>
- [8] Jaffe, J.E., Bachorz, R.A. and Gutowski, M. (2005) Low-Temperature Polymorphs of ZrO₂ and HfO₂: A Density-Functional Theory Study. *Physical Review B*, **72**, Article ID: 144107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.72.144107>
- [9] Caravaca, M.A. and Casali, R.A. (2005) *Ab Initio* localized Basis Set Study of Structural Parameters and Elastic Properties of HfO₂ Polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**, 5795-5811. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/37/015>
- [10] Zhao, X. and Vanderbilt, D. (2002) First-Principles Study of Structural, Vibrational, and Lattice Dielectric Properties of Hafnium Oxide. *Physical Review B*, **65**, Article ID: 233106. <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.233106>
- [11] Rignanese, G., Gonze, X., Jun, G., Cho, K. and Pasquarello, A. (2004) First-Principles Investigation of High- κ Dielectrics: Comparison between the Silicates and Oxides of Hafnium and Zirconium. *Physical Review B*, **69**, Article ID: 184301. <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.184301>
- [12] Terki, R., Feraoun, H., Bertrand, G. and Aourag, H. (2005) First Principles Calculations of Structural, Elastic and Electronic Properties of XO₂ (X = Zr, HF and Th) in Fluorite Phase. *Computational Materials Science*, **33**, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.12.059>
- [13] Koller, D., Tran, F. and Blaha, P. (2012) Improving the Modified Becke-Johnson Exchange Potential. *Physical Review B*, **85**, Article ID: 155109. <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.155109>
- [14] Wang, S., Pan, Y. and Lin, Y. (2018) First-principles Study of the Effect of Cr and Al on the Oxidation Resistance of WSi₂. *Chemical Physics Letters*, **698**, 211-217. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.03.030>
- [15] Chen, J., Zhang, X., Yang, L. and Wang, F. (2021) The Vacancy Defects and Oxygen Atoms Occupation Effects on Mechanical and Electronic Properties of Mo₂Si₃ Silicides. *Communications in Theoretical Physics*, **73**, Article ID: 045702. <https://doi.org/10.1088/1572-9494/abe367>
- [16] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [17] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [18] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976) Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
- [19] Wang, J., Li, H.P. and Stevens, R. (1992) Hafnia and Hafnia-Toughened Ceramics. *Journal of Materials Science*, **27**, 5397-5430. <https://doi.org/10.1007/bf00541601>
- [20] Pu, C., Ma, B., Wang, H., Tang, X. and Zhou, D. (2020) Exploring the Real Ground-State Structures of W₃Si Silicides from First-Principles Calculations. *Computational Materials Science*, **180**, Article ID: 109719. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109719>
- [21] Ondračka, P., Holec, D., Nečas, D. and Zajíčková, L. (2016) Accurate Prediction of Band Gaps and Optical Properties of HfO₂. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **49**, Article ID: 395301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/39/395301>
- [22] Senft, G.B. and Stubican, V.S. (1983) Phase Relations and Ordering in the System HfO₂ CaO. *Materials Research Bulletin*, **18**, 1163-1170. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90018-1)
- [23] Liu, Q., Liu, Z., Feng, L. and Xu, B. (2009) First-Principles Study of Structural, Optical and Elastic Properties of Cubic HfO₂. *Physica B: Condensed Matter*, **404**, 3614-3619. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.06.061>
- [24] Chen, G.H., Hou, Z.F. and Gong, X.G. (2008) Structural and Electronic Properties of Cubic HfO₂ Surfaces. *Computational*

Materials Science, **44**, 46-52. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.01.051>

- [25] Chen, S., Pan, Y., Wang, D. and Deng, H. (2020) Structural Stability and Electronic and Optical Properties of Bulk WS₂ from First-Principles Investigations. *Journal of Electronic Materials*, **49**, 7363-7369. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08475-2>
- [26] Wang, V., Xu, N., Liu, J., Tang, G. and Geng, W. (2021) VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code. *Computer Physics Communications*, **267**, Article ID: 108033. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>
- [27] Anua, N.N., Ahmed, R., Shaari, A., Saeed, M.A., Ul Haq, B. and Goumri-Said, S. (2013) Non-Local Exchange Correlation Functionals Impact on the Structural, Electronic and Optical Properties of III-V Arsenides. *Semiconductor Science and Technology*, **28**, Article ID: 105015. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/28/10/105015>
- [28] Alouani, M. and Wills, J.M. (1996) Calculated Optical Properties of Si, Ge, and Gaas under Hydrostatic Pressure. *Physical Review B*, **54**, 2480-2490. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.2480>
- [29] Gao, N., Chen, W., Zhang, R., Zhang, J., Wu, Z., Mao, W., et al. (2016) First Principles Investigation on the Electronic, Magnetic and Optical Properties of Bi_{0.8}M_{0.2}Fe_{0.9}Coo_{0.1}O₃ (M = La, Gd, Er, Lu). *Computational and Theoretical Chemistry*, **1084**, 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.03.001>