

文章编号:1007-6735(2012)01-0071-05

基于第一性原理的 BaTiO_3 晶体电子 结构和光学性质研究

徐灵芝, 刘廷禹, 康玲玲, 程志军

(上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 应用第一性原理模拟得到了完整的压电材料 BaTiO_3 晶体的态密度、介电函数、吸收光谱、复折射率和复数光电导谱. 计算结果表明, 介电函数虚部、吸收光谱、复折射率和复数光电导谱的峰值位置存在对应关系, 它们均与 BaTiO_3 晶体的电子结构有关. 计算结果与实验结果基本相符.

关键词: BaTiO_3 晶体; 电子结构; 光学性质; 模拟计算

中图分类号: O 482 **文献标志码:** A

First-principle with Regard to Electronic Structures and Optical Properties of the Perfect BaTiO_3 Single Crystal

XU Ling-zhi, LIU Ting-yu, KANG Ling-ling, CHENG Zhi-jun

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The electronic structure, dielectric function, complex reflectivity index, complex conductivity and absorption spectra of the perfect BaTiO_3 crystal were calculation using CASTEP codes. The calculation results indicate that the imaginary parts of dielectric function, complex reflectivity index, complex conductivity and absorption spectra of the crystal are related to the electronic structure of the crystal. The calculation results are in good agreement with the experimental results. The results will be helpful to give an insight into the essentiality of optical properties of the material and will provide the basis to further study the properties of the crystal with defects.

Key words: BaTiO_3 single crystal; electronic structure; optical properties; simulation calculation

BaTiO_3 晶体是一种重要的铁电材料, 它的应用领域十分广泛, 其优良的电学性质在机电制动器和光电转换等方面得到广泛的应用^[1]. 作为一种陶

瓷材料它又可以用作电容器和传感器的材料^[2]. 目前, BaTiO_3 单晶体在非线性光学器件中又获得了广泛的研究与应用^[3]. 由于 BaTiO_3 晶体随着温度的变

收稿日期: 2010-05-19

基金项目: 上海市教委优势学科资助项目(S30502)

作者简介: 徐灵芝(1984-), 女, 硕士研究生. 研究方向: 功能晶体及表面的缺陷和色心理论及应用. E-mail: xulingzhi501@163.com
刘廷禹(联系人), 男, 教授. 研究方向: 功能晶体及表面的缺陷和色心理论及应用. E-mail: liutyxj@163.com

化其结构会出现一系列的相变,在温度达到 1 460 °C 以上它处于六方晶系结构,在 120 °C 它为立方晶系结构,在 5 °C 以上它为正方晶系结构,在 -90 °C 以上它为斜方晶系,在 -90 °C 以下它则是菱形晶系结构^[2]. 因此,对于 BaTiO₃ 的研究大多集中在其立方晶系和正方晶系结构. 在实验方面,采用顺磁共振的技术检测多晶体 BaTiO₃ 中存在的顺磁性质的点缺陷^[4],利用光栅技术获得光致折变参数和光诱导吸收谱分析参杂问题^[3],采用顺磁共振的方法来测得立方晶系和正方晶系出现的色心^[5],研究 BaTiO₃ 晶体由顺电位相向铁电相跃迁温度^[6],以及在纳米级尺度上研究 BaTiO₃ 由正方晶系向立方晶系转变的结构变化^[7]等. 在理论方面,早期采用量子力学理论计算分析立方晶系中的色心问题^[8],在近期的研究中,采用第一性原理研究 BaTiO₃ 晶体在立方晶系结构中的缺陷能量^[9],研究晶体中氧缺陷电子结构^[10],采用 WIEN2k 包计算研究正方晶系的带结构^[11]以及利用缺陷化学的理论分析实验上所得的缺陷浓度问题和在立方晶系中掺杂稀土元素的化学缺陷^[12]等. 这些研究都集中在 BaTiO₃ 晶体的参杂和缺陷性质以及其宏观的性质表现,对完整的晶体表现出来的一些光学性质的机理研究还很少. 本文从第一性原理出发,研究其能带结构和光学性质的关系. 本文研究的结果将加深对该晶体表现的光学性质的本质的理解,并为研究其参杂缺陷性质奠定基础. 随着计算理论的发展,采用第一性原理研究晶体的电子结构和光学性质被广泛采用. 本文采用 CASTEP 软件系统地完整 BaTiO₃ 压电晶体的电子能带结构和光学性质进行了模拟计算. 通过分析模拟计算的结果来进一步得到 BaTiO₃ 晶体的光学性质与晶体的电子结构以及晶体结构之间的关系,为其应用研究提供理论基础.

1 晶体结构和计算方法

1.1 晶体结构

BaTiO₃ 晶体在压电材料中顺电位立方结构属于典型的钙钛矿结构^[7],其晶格常数为 3.996×10^{-8} cm,空间群为 O_h¹(P_{m3m}),晶体结构如图 1 所示,单位晶胞含有一个 BaTiO₃ 分子,氧原子的点群对称性为 D_{4h},Ba 和 Ti 原子点群对称性是 O_h. Ba 离子占据立方体的顶角,Ti 离子在立方体体心,O 离子在 6 个面的面心. 本文计算选用一个以 Ti 为中心,包含 8 个 Ba、8 个 Ti 和 24 个 O 的超原胞进行模拟计算.

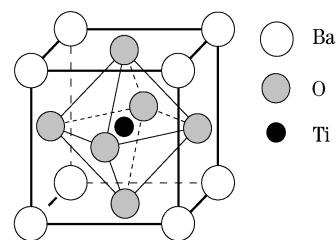


图 1 BaTiO₃ 晶体结构示意图

Fig. 1 Cubic (O_h) lattice structure of BaTiO₃

1.2 计算方法

对完整 BaTiO₃ 晶体的模拟计算采用的是商业模拟计算软件 CASTEP,计算过程中描述价电子与芯态的关系时选用超软赝势(ultrasoft pseudopotential). 计算中基态电子态密度是在广义梯度近似的密度泛函理论下进行的,交换相关势采用 PW91, Ba、Ti 和 O 的平面波剪断能量为 340 eV. 密度泛函的基本理论是解 Kohn-Sham 方程,运行 CASTEP 的详细介绍参见文献[13-14].

各项异性材料的介电常数是一个二阶张量,并且其虚部直接与固体的能带结构相关联. 在 Koopmans 近似和可见及近紫外线性光学条件下,介电常数虚部为^[15-16]

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{e^2 \pi^2}{\epsilon_0 m^2 (\omega - \Delta c / h)^2} \cdot \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \left\{ \int_{\text{BZ}} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\boldsymbol{\alpha} \mathbf{M}_{V,C}|^2 \delta \left[E_C(\mathbf{k}) + \Delta c - E_V(\mathbf{k}) - \frac{h}{2\pi} \omega \right] \right\} \quad (1)$$

式中, e 为电子电量; ϵ_0 为真空中的介电常数; m 为自由电子的质量; ω 为入射光子的频率; E_C , E_V 为导带和价带的能量; Δc 为剪刀算子值的偏移量; h 为普朗克常数; \mathbf{k} 为波矢; $\boldsymbol{\alpha}$ 为矢量势 \mathbf{A} 的单位方向矢量; $\mathbf{M}_{V,C}$ 为偶极跃迁矩阵; ϕ_{BZ} 为布里渊区函数, BZ 为布里渊区;介电函数的实部 $\epsilon_r(\omega)$ 根据 Kramers-Kronig (KK) 变换关系^[15] 得到.

由于采用密度泛函理论计算得到的固体能带的禁带宽度总是偏小,因此,采用剪刀算子进行修正. 根据完整的 BaTiO₃ 晶体的计算结果(禁带宽度为 1.4 eV)与实验值(3.15 eV)^[17] 的偏差,剪刀算子值取为 1.75 eV. 展宽因子取为 0.2 eV,对布里渊区积分选取了 14 个独立的 k 点. 介电函数的实部根据 Kramers-Kronig 变换关系计算得到. 利用折射率、吸收系数、吸收光谱等与介电函数的关系以及 KK 变换关系,可以求出各自的函数.

2 计算结果及分析

2.1 电子态密度分布图

通过求解 Kohn-Sham 方程,得到完整 BaTiO₃ 晶体的能带结构和电子态密度 DOS. 图 2 为完整的 BaTiO₃ 晶体的总电子态密度 TDOS 和分电子态密度图. E 为能量. 通过分析得出完整的 BaTiO₃ 晶体的禁带宽度为 3.15 eV, 为宽禁带半导体材料, 该材料在光电方面具有很好的应用; 价带顶主要由 O 的 2p 态和 Ti 的 3p 态组成, 导带底主要有 Ti 的 3d 以及 Ba 的 5d 态组成. Ba 的 6s 和 5p 态, Ti 的 3p 以及 O 的 2s 态在能级的深层处, 对其材料的性质影响不大. 从成键角度分析, Ti 的 3d 态和 O 的 2p 态在价带处有明显的重叠, 与 Ba 的 3d 态也有重合, Ti3d 与 O2p 以及 Ba3d 和 O2p 成键, 计算结果与文献[4]中所报道中的结果基本一致.

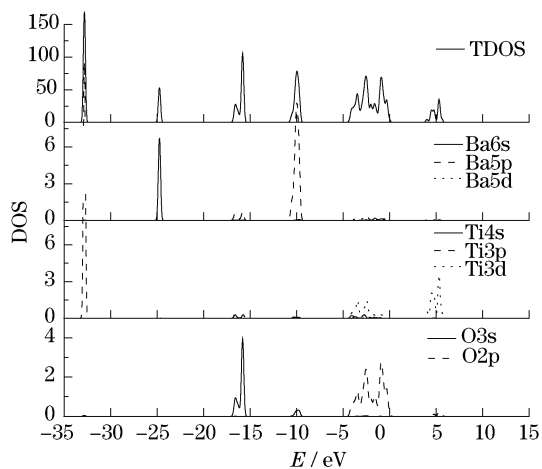


图 2 计算得到的 BaTiO₃ 的总电子态密度和分电子态密度
Fig. 2 Calculated total and partial density of states (DOS) for BaTiO₃

2.2 介电函数的虚部

在计算光学性质时一般先计算虚部的介电常数, 其它的性质可以通过与介电常数之间建立关系得到. 在 CASTEP 计算软件中虚部介电常数通过前面式(1)计算得到^[13]. 介电常数描述了一种因果效应, 它的实部和虚部之间由 Kramers-Kronig 变换相联系, 利用这个变换可以得到介电常数的实数部 $\epsilon_r(\omega)$.

这里选择频率为 0 eV, 阻尼频率为 0.05, 展宽因子取 0.5, 从 [100]、[010]、[001] 这 3 个方向入射得到的介电函数的虚部完全一样, 可知完整的 BaTiO₃ 属于各项同性晶体. 由 KK 变换得到的其实

部如图 3 所示, 在 $\epsilon_r(\omega)$ 在 $\epsilon_i(\omega)$ 上升和下降的斜率最大处分别出现了极大和极小, 分别位于 4.84 eV 和 6.86 eV, 并与实轴交于 6.11 eV 和 9.54 eV 处, 在 [6.11 eV 9.54 eV] 范围内 $\epsilon_r(\omega)$ 为负值. 另外, 出现的极大值和极小值分别位于 20.55, 37.05 eV 和 21.80, 38.99 eV. 图 4 是 Cardona 和 Harbecke 在室温下所测得的 BaTiO₃ 晶体的介电函数的实部(实线)和虚部(虚线), 取得极大和极小的位置分别位于 3.69 eV 和 5.27 eV. 本文计算得到的值与实验值基本符合^[18].

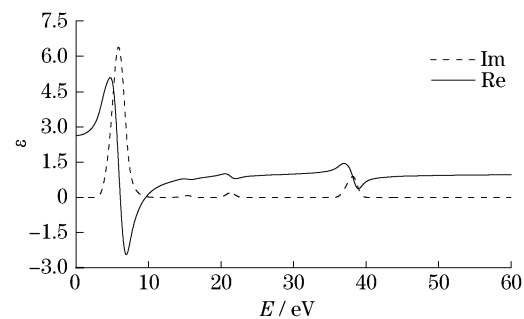


图 3 BaTiO₃ 晶体偏振光的复数介电函数的实部(虚线)和虚部(实线)

Fig. 3 Real part (dotted lines) and imaginary part (solid lines) of the complex dielectric function for polarized light in the BaTiO₃ crystal

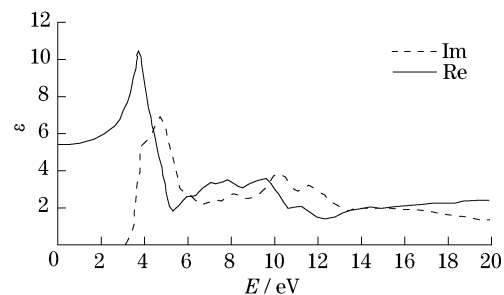


图 4 在室温下得到的 BaTiO₃ 晶体的复介电函数的实部(实线)和虚部(虚线)

Fig. 4 Real part (solid lines) and imaginary part (dotted lines) of the complex dielectric constant of barium titanate at room temperature

2.3 吸收光谱

由上面获得的介电函数以及介电函数与晶体其它光学性质的关系可以得到它的吸收光谱、反射率、反射指数、电导率和能耗函数.

介电函数与吸收系数 α 之间的关系为

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_i$$

式中, ω 为入射光的频率; n 为折射率; c 为真空中的光速; ϵ_i 为介电函数的虚部.

利用这一关系可以得到吸收系数. 计算获得了完整 BaTiO₃ 晶体的吸收光谱, 结果如图 5 所示, 它的吸收峰分别出现在 6.72, 15.29, 21.21, 38.36 eV 处, 它对应于介电函数 $\epsilon_r(\omega)$ 的出现极小值的位置为 6.86, 16.05, 21.80, 38.99 eV. 通过与前面所得的电子态密度图相比较, 可以看出, 所得到的 4 个吸收峰分别对应于 O2p 到 Ti3d、Ba5p 到 Ti3d、O2s 到 Ti3d、Ti3p 到 Ti3d 的跃迁, 能量差分别为 6.29, 15.32, 21.12 和 38.11 eV. 可以看出, 两者之间存在一定的偏差, 这种偏差存在的主要原因可能是电子吸收跃迁能量应考虑电子跃迁过程中发生的弛豫效应, 而不是简单的两个能级差. 计算得到完整的 BaTiO₃ 晶体的吸收边位于 3.18 eV, 与实验中测得的温度处于 140 °C 所测得的吸收边值为 3.15 eV^[19] 基本符合.

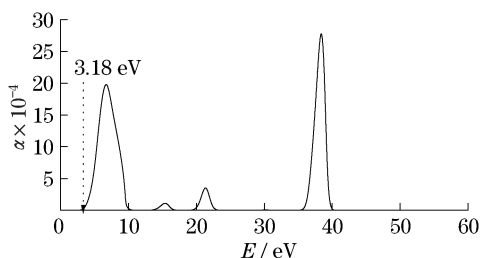


图 5 BaTiO₃ 晶体的吸收光谱

Fig.5 Absorption spectrum of the perfect BaTiO₃ crystal

2.4 复折射率和复光电导谱

根据复折射率与复介电函数的关系

$$n^2 - k^2 = \epsilon_r$$

$$2nk = \epsilon_i$$

可以导出折射率 n 和消光系数 k . 由计算得到的介电函数图 3 可知, 在区间 [6.11 eV 9.54 eV] 范围内 $\epsilon_r(\omega)$ 为负值, 处于谷位, 而消光系数在这一位置处于峰值 6.51 eV. 在低频和高频区 k 值为 0. 由 KK 变换可以得到 n 在 k 的上升沿和下降沿出现峰和谷, 分别位于 5.01 eV 和 9.27 eV. 并且由 KK 变换得到的反射率如图 6 所示, 反射率 R 在区间 [6.11 eV 9.54 eV] 内达到了极大值位 9.07 eV.

根据光电导的实部 σ_r 与介电函数的虚部的关系

$$\sigma_r(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon_i(\omega)$$

式中, ϵ_0 为真空中的介电常数; $\epsilon_i(\omega)$ 为介电常数的虚部.

计算得到的光电导如图 7 所示. 光电导的实部

出现 4 个峰值, 它们的位置分别为 5.92, 15.25, 21.38, 38.17; $\sigma_i(\omega)$ 在 $\sigma_r(\omega)$ 的上升沿和下降沿出现极小和极大值, 出现极小值位于 4.81, 14.77, 20.45 和 36.93 处; 出现极大值位于 6.91, 15.91, 22.06 和 38.89 处. 光电导的实部计算结果显示其峰值位置及强度都与介电函数的虚部十分近似.

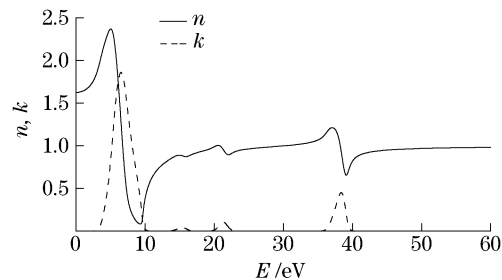


图 6 BaTiO₃ 晶体的复数折射率

Fig.6 Complex refractive index of the perfect BaTiO₃ single crystal

综上所述, 介电函数的虚部、吸收光谱、复折射率、反射率和复数光电导谱的峰值存在一一对应关系, 说明它们之间存在着内在的联系, 其光学性质均与晶体能带结构、电子态密度分布有着直接的关系.

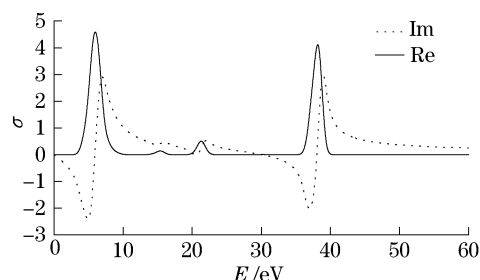


图 7 BaTiO₃ 晶体的光电导

Fig.7 Conductivity of the perfect BaTiO₃ single crystal

3 结论

采用 CASTEP 软件计算了完整 BaTiO₃ 晶体的电子能带结构和介电函数, 利用 KK 变换关系导出了完整的 BaTiO₃ 晶体的复数折射率和复数光电导谱, 通过色散关系分析了完整的 BaTiO₃ 晶体的光学性质. 结果表明, 吸收光谱与电子从价带到导带的跃迁 (O2p → Ti3d, O2s → Ti3d, Ba5p → Ti3d, Ti3p → Ti3d) 有关; 介电函数的虚部、吸收光谱、复折射率和复数光电导谱的峰值位置存在一一对应关系, 说明它们之间存在着内在的联系, 这些都与电子态密度分布直接相关. 计算结果与实验值基本相符, 为进一步

研究含缺陷及掺杂的 BaTiO₃ 晶体的光学性质提供了理论基础.

参考文献:

- [1] Salehi H, Shahtahmasebi N, Hosseini S M. Band structure of tetragonal BaTiO₃ [J]. Eur Phys B, 2003, 32 (2): 177 - 180.
- [2] Cong B T, Huy P N, Schelling P K, et al. Total energy calculation of perovskite, BaTiO₃, by self-consistent tight binding method[J]. Bull Mater Sci, 2003, 26(1): 155 - 158.
- [3] Scharfschwerdt R, Schirmer O F, et al. Fermi-level engineering of BaTiO₃ by alkali codoping, increasing the near-infrared absorption by rhodium[J]. Appl Phys B, 1999, 68(5): 807 - 812.
- [4] Taras K, Petric A. Analysis of point defects in polycrystalline BaTiO₃ by electron paramagnetic resonance [J]. Phys Chem Solids, 2003, 64(6): 953 - 960.
- [5] Makishima S, Hasegawa K, Shionoy S. Luminescence of Sm³⁺ in BaTiO₃ matrix [J]. Phys Chem Solids, 1962, 23(6): 749 - 757.
- [6] Zhang Dduanming, Yu Boming, Li Yuan. BaTiOs crystal structure phase transition caused by the jahn-teller effect and the model of like-hydrogen molecule-ion (H²⁺) [J]. Phys Stat SolidS, 1996, 197(1): 31 - 38.
- [7] Millicent B S, Katharine P, et al. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃ [J]. Am Chem Soc, 2008, 130(22): 6955 - 6963.
- [8] Dvorak V. Colour centre in BaTiO₃ single crystals [J]. Phys Chem B, 1961, 11(4): 253 - 259.
- [9] Lee H, Mizoguchi T. First-principles calculation of defect energetics in cubic-BaTiO₃ and a comparison with SrTiO₃ [J]. Acta Materialia, 2007, 55 (9): 6535 - 6540.
- [10] Do D C, Jaichan L. Electronic structure of oxygen deficient BaTiO₃ [J]. Integrated Ferroelectrics, 2006, 84 (1): 23 - 30.
- [11] Salehi H, Shahtahmasebi N, Hosseini S M. Calculation of electronic structure and electronic density of dielectric BaTiO₃ [J]. Properties and Applications of Dielectric Materials, 2003, 7(2): 714 - 717.
- [12] Yoed T, Timothy D. Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO₃ [J]. Electr, 2001, 7(1): 25 - 34.
- [13] Segall M D, Ligan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14 (1): 2717 - 2744.
- [14] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift für Kristallographie, 2005, 220(5/6): 567 - 570.
- [15] 方容川. 固体光谱学 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.
- [16] Abraham Y, Holzwarth N, Williams R T. Electronic structure and optical properties of CdMoO₄ and CdWO₄ [J]. Phys Rev B, 2000, 62(3): 1733 - 1741.
- [17] Michel-Calandini F M, Mesnard G. Band structure and optical properties of tetragonal BaTiO₃ [J]. Solid State Phys C, 1973, 6(10): 1709 - 1722.
- [18] Cardona M. Optical properties and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃ [J]. Phy Rev, 1965, 140 (2A): 651 - 655.
- [19] Horie T, Kawabe K, Sawada S. Optical behaviours of multi-domain single crystal of BaTiO₃ in dependence on temperature [J]. Phys Soc, 1954, 9(5): 823 - 825.