

光折变晶体 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 光学特性的第一性原理研究*

王渊旭[†] 王春雷 袁 敏 赵明磊 钟维烈

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2003 年 10 月 27 日收到, 2003 年 12 月 30 日收到修改稿)

用全电势线性缀加平面波法 (FLAPW) 计算了 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 四方相和立方相的光学特性, 即介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 、光学吸收系数 $\kappa(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$. 在四方相, 介电虚部沿 a, b 轴, 在 3.7 和 23eV 附近, 分别有三个介电峰. 沿 c 轴的三个介电峰分别位于 4.8 和 23eV. 其中 4eV 附近的介电峰非常尖锐而且高. 从 8 至 18eV, 沿 a, b, c 轴三个方向都有许多低的介电峰. 通过对两相光学特性的对比分析发现铁电相 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 具有更强的各向异性.

关键词: 平面波法计算, 光学常量和参数, 铁电体

PACC: 7115B, 7820D, 7780

1. 引言

随着现代科学技术及国防建设的发展, 各种新型功能晶体和器件在电子技术、激光技术、信息技术及其他高新技术领域获得了广泛的应用, 利用压电铁电晶体光学性质制作的各类器件及功能块, 在其中起着非常重要的作用. 因此, 对压电铁电晶体光学性质及其应用的研究, 是目前压电铁电晶体各种性质及其应用研究中比较活跃的领域之一. 在研究铁电晶体的光电子学性质时, 人们发现, 当入射到晶体上的激光功率密度超过一定限度时, 晶体的折射率将发生一定的变化, 这种现象称为光折变效应. 光折变晶体在非线性光学领域有着十分广泛的用途^[1], 例如体积相全息存储、实时光学信息处理、相共扼. 自从 Feinberg 发现 BaTiO_3 晶体自抽运相共扼^[2]后, 人们对光折变晶体在光信息处理以及波阵面重建方面的应用给予了极大关注. 近年来, 对光折变晶体的研究已成为一个热门的研究领域.

$\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 是 KTaO_3 和 KNbO_3 的固溶体. 它是较早发现的具有光折变效应的晶体之一^[3]. 人们已经证明在二光子吸收条件下, 立方 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 具有非常高的全息存储密度^[4]. 1980 年, Boatner 等通过研究四方和立方 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 电输运性质, 证

明它具有非常好的全息存储特性^[5].

近年来, 复杂体系铁电体由于其良好的应用前景受到人们关注^[6,7]. 铁电体及相关材料光学特性的理论研究与实验研究同样重要. 近来, 第一性原理计算已用来研究这类材料的铁电性和光学性质^[8-13]. 对这些材料的研究取得了较好的结果. 然而据我们所知, 还没有关于 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的光学性质第一性原理研究结果. 因此, 很有必要对其光学特性展开第一性原理研究. 对 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的光学实验方面的研究很多, 但在能量 0—30eV 范围的实验结果尚未见报道. 希望本文的理论计算能给实验工作者一个参考.

2. 研究方法及结构参量

固溶体微观结构比较复杂, B 位离子在它的内部呈无序分布, 在钽铌酸钾内部有些区域为 KNbO_3 , 另外一些区域为 KTaO_3 , 而且它们是杂乱分布的. 对这样的体系如何进行有效的处理是一个比较难的问题. 因为第一性原理对处理周期性结构虽然精确, 但对非周期性结构体系, 却没有很好的办法. 我们曾采用亚晶胞模型对 $\text{KTa}_{0.56}\text{Nb}_{0.44}\text{O}_3$ 的精细结构进行了第一性原理研究^[14]. 在本文采用超晶胞模型, 将一个 KTaO_3 晶胞与一个 KNbO_3 晶胞沿 $[001]$ 方向叠加构建超晶胞 K_2TaNbO_6 . 如图 1 所示.

* 国家重点基础研究规划项目(批准号: G1998061408)和山东大学青年科学基金资助的课题.

[†]E-mail: wangyx@sdu.edu.cn

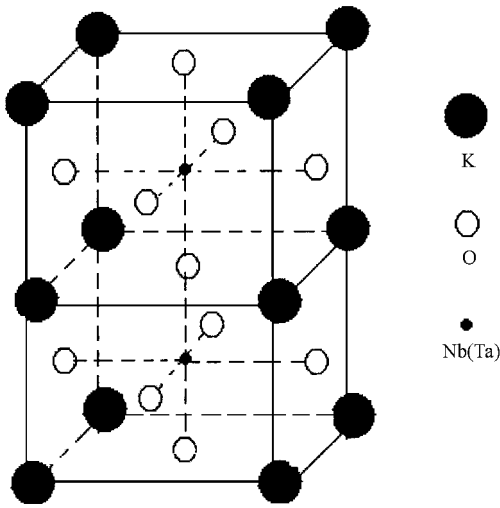


图 1 K_2TaNbO_6 超晶胞结构

表 1 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 顺电相和铁电相原子坐标

	铁电相			顺电相		
	x	y	z	x	y	z
K	0	0	0.01105	0	0	0
K	0	0	0.51105	0	0	0.5
Ta	0.5	0.5	0.75505	0.5	0.5	0.75
Nb	0.5	0.5	0.25505	0.5	0.5	0.25
$\alpha(1)$	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0
$\alpha(1)$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$\alpha(2)$	0.5	0	0.1793	0.5	0	0.25
$\alpha(2)$	0	0.5	0.1793	0	0.5	0.25
$\alpha(2)$	0.5	0	0.6793	0.5	0	0.75
$\alpha(2)$	0	0.5	0.6793	0	0.5	0.75

本工作的计算是用全电势线性缀加平面波方法 (FLAPW) 进行的,在密度泛函理论中采用了广义梯度近似.一般而言,对晶体结构进行优化主要采用分子动力学方法,主要是在晶格原子受力最小处求其最佳结构.而第一性原理主要是考虑电子之间的相互作用,如果采用第一性原理方法,一般的计算机无法完成复杂铁电体的结构优化,而且误差较大.采用实验参数计算的结果更贴近实际情况,所以我们采用实验结构参数.由于 $KTa_{0.56}Nb_{0.44}O_3$ 和 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 相近的结构和成分比,我们采用 Hewat 等^[15]用中子衍射方法测得的 $KTa_{0.56}Nb_{0.44}O_3$ 晶体结构参数.其中 $\Delta(Ta, Nb) = -0.012c$, $a = b = 7.5728a.u.$, $c = 15.1456a.u.$ K, Ta, Nb, O 的原子球半径分别为 2.0, 1.5, 1.8, 1.6. 控制基函数集大小的收敛参数 RK_{max} 被设为 8.0. 第一布里渊区按 $5 \times 5 \times 5$ 分格选取 200 个 k 点.表 1 给出了 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 铁电相和顺电相的原子坐标.

3. 结果与讨论

图 2(a) 给出了计算的四方 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 沿 a, b, c 轴的介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$. 图 2(a) 中沿 a, b 轴,在 3.7 和 23eV 附近,分别有三个介电峰.沿 c 轴,的三个介电峰分别位于 4.8 和 23eV. 其中 4eV 附近的介电峰非常尖锐而且高.从 8 至 18eV,沿 a, b, c

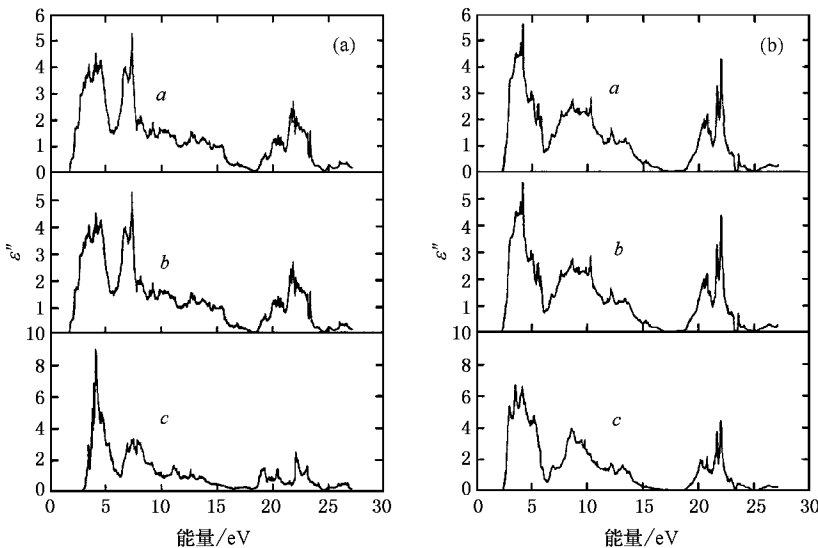


图 2 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 介电虚部 (a) 四方相 (b) 立方相

轴三个方向都有许多低的介电峰. 四方 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 介电虚部沿 a, b 轴与沿 c 轴不同的行为表明 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 在四方相具有高的各向异性. 因为光学谱主要是晶体不同能带间电子跃迁的结果, 所以图 $\chi(a)$ 中的各个介电峰可以通过晶体的能带结构来解释. 图 3 给出了我们计算的 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 的能带结构图. 图 $\chi(a)$ 中 3eV 附近最低能量峰主要来自 -3eV (Γ 点处) 附近的价带(图 3) 和最低导带之间的电子跃迁. 7eV 附近的介电峰主要是由 -2.3eV 附近的价带与 4.7eV (Γ 点处) 附近的导带之间电子跃迁产生的. 和那些具有简单结构的晶体(例如 $CaTiO_3$ ^[6,7] 和 $NaNO_2$ ^[8,9]) 相比, $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 在低能区具有更多的小的介电峰, 这主要是由于 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 与它们不同的能带结构造成的. $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 在导带和价带区域的能带数量要比那些简单结构晶体的能带数量多得多. 较多的不同能带会造成能带间电子跃迁时吸收的能量有更多不同的值, 从而介电虚部峰数量就会增加.

图 $\chi(b)$ 给出了立方 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 的介电虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 沿 a, b, c 轴的分布. 从图中可以看出, 沿 c 轴的介电峰要比沿 a, b 轴的高. 介电函数沿 a 轴和 b 轴的分布比较相似. 和图 2(a) 比较可以看出, $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 的介电虚部在立方相和四方相有很大的差别. 虽然立方相的介电虚部沿 c 轴与沿 a, b 轴有差别, 但这种差别和四方相相比要小得多. $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 介电虚部在立方相和四方相的行为说明

$KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 是一种具有光学各向异性的材料. 与立方相相比, 四方相 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 具有更强的光学各向异性.

图 4(a) 和图 $\chi(a)$ 分别给出了四方 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 反射谱 $R(\epsilon)$ 和吸收谱 $K(\omega)$. 反射谱和吸收谱沿 a 轴和 b 轴的行为十分接近, 但它们与沿 c 轴的相比有很大差异. 这种差异也说明, 四方相 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 具有比较强的光学各向异性. 图 4(b) 和图 $\chi(b)$ 分别给出了立方 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 光学反射谱和吸收谱. 从图中可以看出, 除了反射谱沿 c 轴有点小的差别

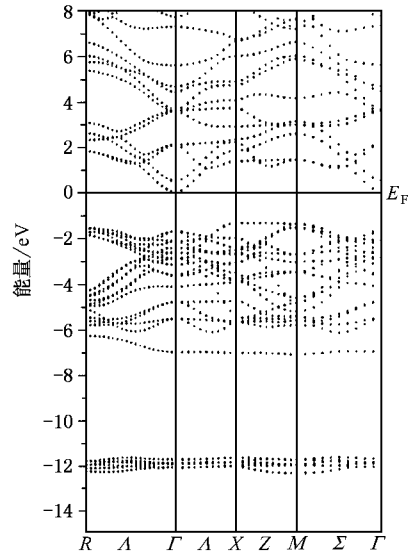


图 3 四方 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 的能带结构

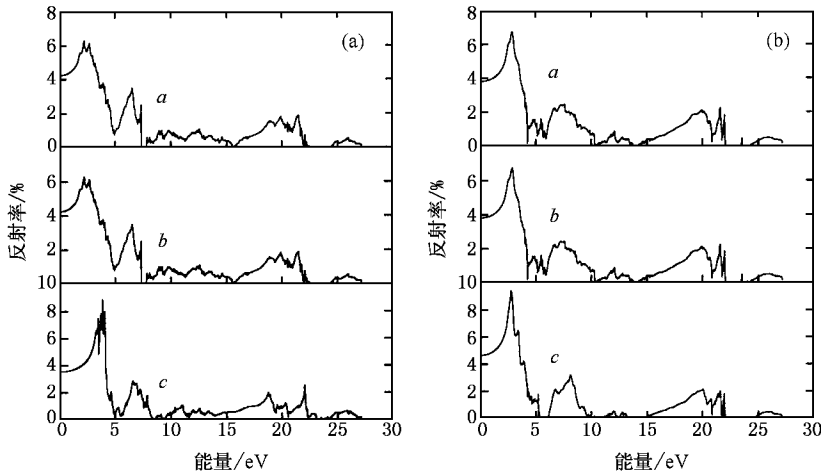


图 4 $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 的反射率 (a) 四方相 (b) 立方相

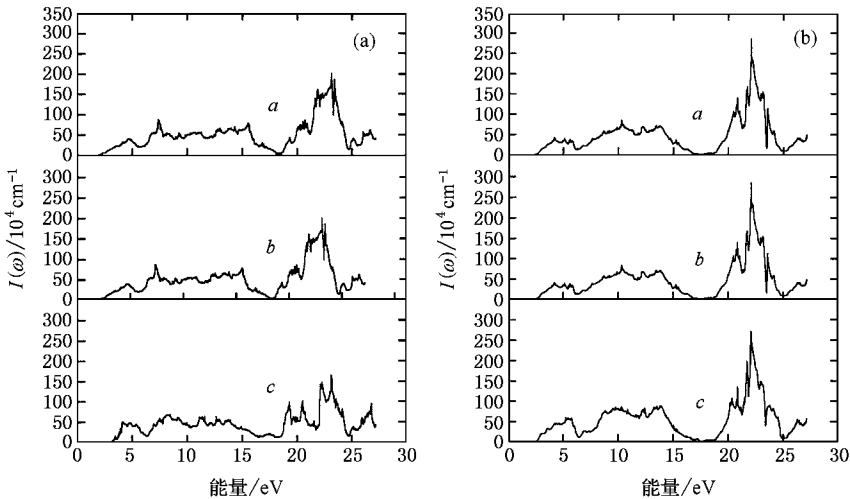


图 5 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的吸收系数 (a) 四方相 (b) 立方相

外,它们沿三个轴的光学反射和吸收行为非常接近.这意味着和四方相相比,立方相 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的光学各向异性要弱得多.四方相与立方相之间这种不同的光学行为主要源自两相微观结构的大的差别.随着温度的降低, $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 由立方相进入四方相,Ta 原子和 Nb 原子沿 c 轴有一个明显的位移,高温晶体对称性被打破.在四方相,沿极化轴 c 轴, $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 具有很高的光学各向异性.所以,可以得出结论,四方相和立方相不同的光学特征主要由相变(从立方相到四方相)中晶体结构的变化引起的,特别是 Ta 原子和 Nb 原子沿 c 轴的位移.据我们所知,还没有关于 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 在光学频率范围内

的光学实验结果.希望我们的理论计算能给实验工作者一个参考.

4. 结 论

本文主要给出了利用第一性原理计算的 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 立方相和四方相的光学特性,即介电虚部、反射谱和吸收谱.通过对两相光学特性的比较,得出结论:在四方 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 中存在强烈的光学各向异性.在立方相中,虽然也有光学各向异性,但和四方相相比要弱得多.这主要是由于相变中, $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 结构的变化引起的.

- [1] Gunter P 1982 *Phys. Rep.* **93** 199
- [2] Feinberg J 1982 *Opt. Lett.* **7** 486
- [3] Chen F S 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 3418
- [4] Linder D von der ,Glass A M and Rodgers K F 1975 *Appl. Phys. Lett.* **26** 22
- [5] Boatner L A ,Kratzig E and Orlowski R 1980 *Ferroelectrics* **27** 247
- [6] Liu P ,Yang T Q ,Xu Z ,Zhang L Y and Yao X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1852 [in Chinese] 刘 鹏、杨同青、徐 卓、张良莹、姚 熹 2000 物理学报 **49** 1852]
- [7] Zhu J ,Lu W P ,Liu Q C ,Mao X Y ,Hui R and Zhang X B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1524 [in Chinese] 朱 骏、卢网平、刘秋朝、毛翔宇、惠 荣、张小兵 2003 物理学报 **52** 1524]
- [8] Wang Y X ,Zhong W L ,Wang C L and Zhang P L 2001 *Phys. Lett. A* **291** 338
- [9] Wang Y X ,Zhong W L ,Wang C L and Zhang P L 2001 *Solid State Communications* **119** 665
- [10] Wang Y X ,Zhong W L ,Wang C L and Zhang P L 2001 *Solid State Communications* **120** 133
- [11] Sonali Saha ,Sinha T P and Mookerjee A 2000 *J. Phys. :Condens. Matter* **12** 3325
- [12] Wang Y X ,Wang C L ,Zhong W L ,Zhao M L ,Li J C and Xue X Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 216 [in Chinese] 王渊旭、王春雷、钟维烈、赵明磊、李吉超、薛旭艳 2004 物理学报 **53** 216]
- [13] Sonali Saha ,Sinha T P and Mookerjee A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8828
- [14] Peng Y P ,Wang Y X ,Zhang L ,Zhang P L and Zhong W L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1140 [in Chinese] 彭毅萍、王渊旭、张 磊、张沛霖、钟维烈 2000 物理学报 **49** 1140]
- [15] Hewat A W ,Rouse K D and Zaccari G 1972 *Ferroelectrics* **4** 153

First principle study on optical properties of $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ *

Wang Yuan-Xu Wang Chun-Lei Yuan Min Zhao Ming-Lei Zhong Wei-Lie

(*School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 27 October 2003 ; revised manuscript received 30 December 2003)

Abstract

We have calculated the optical properties (the imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$, the optical absorption coefficient $I(\omega)$, the reflectivity $R(\omega)$) of tetragonal and cubic crystals of $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ by the full potential linearized augmented plane wave method (FLAPW). Our calculated tetragonal optical spectra show three big peaks around 3, 7 and 23 eV along a and b separately. Along c there are three mainly peaks at 4, 8 and 23 eV respectively, among which the one at 4 eV is sharp and high. Comparing optical properties in the tetragonal and cubic phase, we concluded that the tetragonal phase has more anisotropic optical responses.

Keywords : plane wave method calculation, optical constants and parameter, ferroelectrics

PACC : 7115B, 7820D, 7780

* Project supported by the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G1998061408) and the Natural Science Foundation for Young Scientist of Shandong University.