

四方相 BaTiO₃ 铁电性的第一性原理研究*

薛卫东^{1)†} 陈召勇¹⁾ 杨 春¹⁾ 李言荣¹⁾

¹⁾ 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

²⁾ 四川师范大学化学系, 成都 610066)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2004 年 1 月 18 日收到修改稿)

在广义梯度近似下, 利用超软赝势对立方相和四方相 BaTiO₃ 晶胞中 Ti 原子沿 *c* 轴位移时体系的能量、原子间电子云重叠布局数和各原子上的净电荷等进行了自洽计算. 结果显示, 当 Ti 原子沿 *c* 轴位移 0.012nm 时, 四方相 BaTiO₃ 体系能量最低, 其自发极化强度为 0.261C/m², 该结果与实验数据相符合, 同时表明, O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3d 轨道的杂化是 BaTiO₃ 晶体出现铁电性的重要原因.

关键词: 四方相 BaTiO₃, 铁电性, 位移, 态密度

PACC: 7115B, 7120, 7780

1. 引 言

钛酸钡(BaTiO₃, BT)是一种典型的钙钛矿型铁电体, 其晶体具有良好的铁电性、高介电常数和大的电光系数. 因此, BT 薄膜和纳米晶在微电子学和电光集成器件等领域有着十分重要的应用价值. BT 晶体的居里温度为 120℃, 它在室温下为铁电相的四方晶系(4mm 点群). 虽然已有文献报道了用第一性原理研究 BaTiO₃, CaTiO₃, PbTiO₃ 和 KNbO₃ 等晶体^[1-4], 如 Cohen^[1] 研究认为, BT 晶体具有铁电性的根本原因是在四方相 BT 晶体中 Ti 原子的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道之间的相互作用. 但对铁电晶体 BT 因晶格参数的变化和晶格中原子位移引起的电子结构和能带结构的改变, 及其与铁电性质变化的关联作用等尚缺乏深入的探讨. 本文拟用建立在密度泛函理论基础上的 CASTEP 软件包, 对四方相 BaTiO₃ 的铁电性进行第一性原理研究.

2. 理论方法与计算模型

对一个多原子体系, 当应用 Born-Oppenheimer 近似以后, 其能量的泛函形式可表示为

$$E_i(\rho) = \sum_i \phi_i + \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i + \rho(r_1) \left[\epsilon_{XC}[\rho(r_1)] + \frac{V_c(r_1)}{2} - V_N \right] + V_{NV}. \quad (1)$$

对(1)式变分求极小值, 可导出多原子体系的 Kohn-Sham 方程

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} - V_N + V_c + \mu_{xc}(\rho) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r), \quad (2)$$

式中 $\mu_{xc}(\rho)$ 是交换相关能 E_{XC} 的微分. 在(2)式计算中, $\mu_{xc}(\rho)$ 可采用局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)自洽计算. 具体地, LDA^[5] 是利用均匀电子气的电荷密度函数 $\rho(r)$ 来得到非均匀电子气的交换相关泛函

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr. \quad (3)$$

而 GGA 则是在交换相关能中加入与电荷密度梯度或高阶梯度有关的项, 它实际上是在完全局域的 LDA 交换相关能中引入电子交换与关联的非局域的贡献, 其表达式用 Perdew 等人^[6,7] 提出的广义梯度近似修正,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3r f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) \quad (4)$$

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 51310Z03)资助的课题.

† E-mail: xuewd2008@163.com

式中 $\rho_{\uparrow}(r) = \sum_k |\phi_{k,\uparrow}(r)|^2$, $\rho_{\downarrow}(r) = \sum_k |\phi_{k,\downarrow}(r)|^2$,

而 $\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)$.

在晶体势场中,采用周期边界条件后,单电子轨道波函数满足 Bloch 定理,用平面波展开为

$$\phi_i^k(r) = e^{ikr} \sum_g C_i^k(g) e^{igr}, \quad (5)$$

式中 g 是原胞的倒格矢, k 是第一布里渊区内的波矢, $C_i^k(g)$ 是单电子轨道波函数的 Fourier 系数.

在将多电子体系用平面波函数展开时,为了尽量减少平面波基函数的个数,对(2)式中势能项,本文采用超软赝势(USP)^[8]来描述离子实与价电子之间的相互作用,即 $V_{NL} = \sum_{nm,l} D_{nm}^{(0)} |\beta_n^l - \beta_m^l|$,电子交换相关项用 GGA/PW91^[6]计算.在倒易的 K 空间中,通过平面波截止能(E_{cut})的选择可以提高计算精度,同时运用快速傅里叶变化(FFT)技术,使能量、相互作用势等计算在实空间和倒易空间之间快速转换^[9].能量计算应用 Pulay 密度混合法^[10],设置自洽精度为 2.0×10^{-6} eV/atom,平面波截止能量 E_{cut} 为 300eV.

本文的计算模型选用以 Ti 原子为中心的 BaTiO₃ 单个晶胞(见图 1 所示),立方相的晶格参数 $a = 0.4010\text{nm}$,四方相的晶格参数 $a = b = 0.3992\text{nm}$, $c = 0.4036\text{nm}$ ^[11,12].我们所有的计算工作是采用 CASTEP 软件包在 Dell530MT 工作站上完成的.

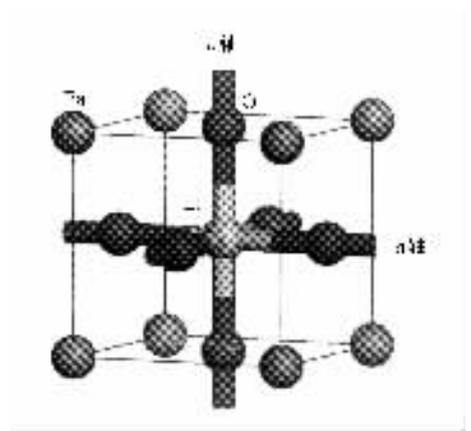


图 1 BaTiO₃ 晶胞模型

3. 结果与讨论

3.1. BaTiO₃ 晶体中的电荷分布与布局分析

表 1 列出了计算所得到的立方相和四方相 BT 晶体中各原子轨道上电子占据数及原子上的净电荷.结果表明,Ti 原子仅失去部分价电子而带有 +1.48 的正电荷,失电子能力较弱,Ti 原子与 O 原子形成的是共价成分很高的共价键.而失电子能力相对较强的 Ba 原子,因其净电荷为 2.13—2.16,故其与 O 原子形成的是离子键.

表 1 BaTiO₃ 晶体中各原子轨道上电子的占据数和各原子上的净电荷

序号	原子	各轨道上电子的占据数					合计	净电荷/e
		2s	2p	3d	4s	6s		
1	O _a	2.01	5.20				7.21	-1.21
	O _b	2.01	5.20				7.21	-1.21
	O _c	2.01	5.20				7.21	-1.21
	Ti			2.30	2.33		4.63	1.48
	Ba					1.87	1.87	2.15
2	O _a	2.01	5.19				7.20	-1.20
	O _b	2.01	5.19				7.20	-1.20
	O _c	2.02	5.21				7.23	-1.23
	Ti			2.30	2.33		4.63	1.47
	Ba					1.86	1.86	2.16
3	O _a	2.01	5.20				7.21	-1.21
	O _b	2.01	5.20				7.21	-1.21
	O _c	2.02	5.19				7.21	-1.21
	Ti			2.31	2.32		4.63	1.48
	Ba					1.87	1.87	2.15
4	O _a	2.01	5.22				7.23	-1.23
	O _b	2.01	5.22				7.23	-1.23
	O _c	2.02	5.14				7.16	-1.17
	Ti			2.33	2.28		4.61	1.50
	Ba					1.89	1.89	2.13

注: 1. 序号 1 为典型的立方相 BaTiO₃ 晶体, 序号 2—4 依次是 Ti 原子相对于 Ba 原子沿 c 轴位移 0.000, 0.012, 0.024nm 的四方相 BaTiO₃ 晶体.

2. O_a, O_b, O_c 分别是分布在 a , b , c 轴上的氧原子.

从轨道电子占据数和原子净电荷分布可知,形成 BT 晶体时主要的轨道贡献为 O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道和 Ba 原子的 6s 轨道,并且随晶格参数的变化和四方相 BT 晶胞中 Ti 原子相对于 Ba 原子沿 c 轴的位移, Ti, Ba 和 O 原子的轨道占据数和净电荷的差别增大. 典型的四方相 BT 晶体, 由于 c 轴的伸长, a, b 轴的缩短, 表现为 c 轴氧原子 2s, 2p 轨道占据数和负电荷的增加, 使其离子性增强.

随着四方相 BT 晶胞中 Ti 原子相对于 Ba 原子沿 c 轴的位移, c 轴 O 原子轨道上电子的总占据数和净电荷逐渐减少, 在位移 0.012nm 后, 使晶胞中各处的 O 原子电子的总占据数和净电荷一致, 此时体系能量最低(见图 2), 而位于氧八面体内的 Ti 原子, 因位移使 3d 轨道上的电子占据数略有增加. 因此, O 原子的 2p 轨道、Ti 原子的 3d 轨道的杂化是晶体出现铁电性的重要原因, 这与文献 [1, 2] 的结论相一致.

表 2 键长变化对 BaTiO₃ 晶体原子间电子云重叠布局的影响

序号	1		2		3		4	
键	键长/nm	电子云重叠布局数	键长/nm	电子云重叠布局数	键长/nm	电子云重叠布局数	键长/nm	电子云重叠布局数
O _a —Ti	0.2005	0.16	0.1996	0.18	0.1996	0.16	0.1996	0.11
O _b —Ti	0.2005	0.16	0.1996	0.18	0.1996	0.16	0.1996	0.11
O _c —Ti	0.2005	0.16	0.2018	0.11	0.1898	0.08	0.1778	0.00
O _a —Ba	0.2836	-1.67	0.2838	-1.66	0.2838	-1.65	0.2838	-1.63
O _b —Ba	0.2836	-1.67	0.2838	-1.66	0.2838	-1.65	0.2838	-1.63
O _c —Ba	0.2836	-1.67	0.2810	-1.75	0.2810	-1.74	0.2810	-1.74
O _a —O _b	0.2836	-0.35	0.2823	-0.36	0.2823	-0.36	0.2823	-0.36
O _a —O _c	0.2836	-0.35	0.2832	-0.36	0.2832	-0.34	0.2832	-0.30
O _b —O _c	0.2836	-0.35	0.2832	-0.36	0.2832	-0.34	0.2832	-0.30
偶极矩/C·m	0		0		1.680 × 10 ⁻²⁹		3.368 × 10 ⁻²⁹	
自发极化/C·m ⁻²	0		0		0.261		0.524	

注 1. 序号 1 为典型的立方相 BaTiO₃ 晶体, 序号 2—4 依次是 Ti 原子相对于 Ba 原子沿 c 轴位移 0.000, 0.012, 0.024nm 的四方相 BaTiO₃ 晶体.

2. O_a, O_b, O_c 分别是分布在 a, b, c 轴上的氧原子.

从表 2 中的原子间电子云重叠布局数也表明了 Ti 与 O 之间形成的是较弱的共价键, Ba 与 O 之间形成的是很强的离子键. 比较序号 1 和 2, 随着氧八面体 c 轴的伸长, O_c—Ti 键增长, 其共价键减弱, 但由于四方相 BT 晶胞 a 和 b 晶格参数的减少, O_c—Ba 的键长缩短, 其离子键增强. 这与 O 原子核与 Ba 原子核之间的重叠有关, 距离越近, 交换成分越大, 形成的键就越强. 通常随着键长的缩短, 原子之间的电子云的重叠布局增加, 键强度增加, 使其化学键更牢固. 表 2 中四方相 BT(序号 2)与立方相(序号 1)相比, 因 a, b 轴缩短, a, b 轴上的氧原子与 Ti 原子之间的电子云的重叠布局增加, 共价键强度增加, c 轴上氧原子与 Ba 原子之间的电子云的重叠布局数负值增加, 表明其离子键强度增强. 随着晶胞中氧八面体的畸变, O_c—Ti 和 O_c—Ba 间的电子云的重叠布局增加, 这对晶体维持铁电性质起着至关重要的作用.

3.2. BaTiO₃ 晶胞中原子的位移及其能量

典型的 BT 立方晶胞可视为是 TiO₆ 和 BaO₁₂ 套构而成. 即氧原子在晶胞中呈正八面体结构, Ti⁴⁺ 位于氧八面体中心, Ba²⁺ 位于氧八面体结构之间的间隙之中. 图 2 是立方相和四方相 BT 晶胞中 Ti 原子相对于 Ba 原子沿 c 轴位移的能量变化图(图中以 Ti 原子未位移时立方晶胞的能量为参考点). 图 2 显示, 典型的四方相 BT 晶胞比立方相的能量低(约低 0.2853kJ·mol⁻¹); 当 Ti 原子相对于 Ba 原子沿 c 轴位移时, 四方相 BT 晶胞在 $\Delta c = \pm 0.012$ nm 处有两个能量最低点, 该结果与实验数据^[13]相符. 其能量比参考点能量低 1.6732 kJ·mol⁻¹. 四方相和立方相 BT 晶胞能量的差异, 从结构上表现为晶体对称性的差异, 即 BT 在 120℃ 以上是 $m3m$ 点群(O_h 构型)的立方相晶体, 有 48 个对称元素, 为顺电相晶体. 而在 5—120℃ 之间是 $4mm$ 点群(C_{4v} 构型)的四方相晶

体,只有8个对称元素,为铁电相晶体.当BT晶体在居里温度发生顺电—铁电相变时,其晶胞结构也由 $m3m$ 点群变为 $4mm$ 点群,在变化过程中晶体减少了40个对称元素.晶体对称性的改变反映了晶体内部有序化程度的变化,有序化程度的提高伴随着对称性的降低.在铁电相变中,常用序参量来描述晶体内部有序化程度,它用来表征铁电体的自发极化程度.由表1中成键原子的净电荷和键长数据,可计算得Ti原子位移前后,BT晶体的偶极矩和自发极化强度(见表2).实验测得四方相BT晶体的自发极化强度为 0.25 C/m^{141} ,这与表2中的计算结果较符合.上述计算结果表明,在BT晶体相变时,为降低体系的能量,能级发生了分裂,Ti原子和氧原子沿立方晶胞 c 轴发生位移,使氧八面体在 c 轴方向伸长,从而产生了合作Jahn-Teller效应(cooperative Jahn-Teller effect)^[5].同时,由于Ti原子和氧原子沿 c 轴的相对位移,使Ti偏离氧八面体的中心,正负电荷中心不相重合,产生了沿 c 轴的电偶极矩 $\mu = \sum_i q_i r_i$ (r_i 为偏心位移),整个晶体沿 c 轴出现了自发极化 $P_c = \mu/V$ (V 为晶胞体积),从而使晶体呈现铁电性.

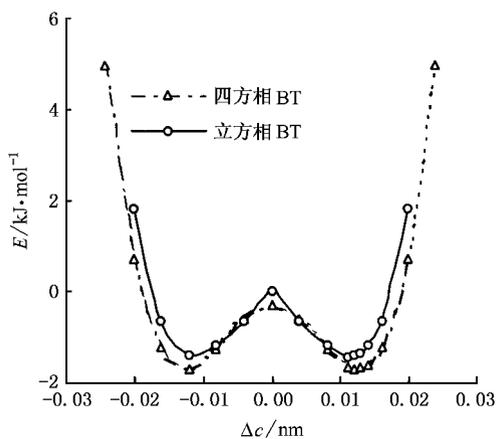


图2 Ti原子位移对BaTiO₃晶体能量的影响

3.3. BaTiO₃晶体的态密度

图3给出了立方相和四方相BT的总态密度图(TDOS)及四方相BT各原子轨道的分态密度(DOS)谱图.图中显示,立方相和四方相BT总态密度图的峰型基本一致,在费米能级附近均有明显的峰,两者只在 f 和 i 处峰型略有差异.在四方相BT的总态密度图中, a, b, d, c, e 峰为Ti, O和Ba的特征峰,而 f, g, h, i 和 j 峰为体系Ti(3d)轨道和O(2p)轨道杂

化而形成的峰.

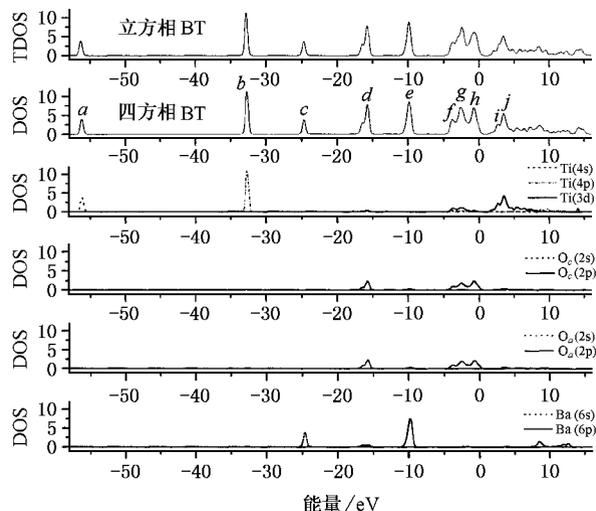


图3 四方相BT总态密度和成键原子态密度图

图4是四方相BT晶体 s, p, d 轨道态密度随Ti原子相对于Ba位移的变化图.从图中可知,晶体的 p, d 轨道的峰在Ti原子位移过程中发生了明显的变化.随着Ti位移程度的增大, p 轨道的 a 峰明显减弱,甚至消失.其原因是在Ti位移过程中,由于Ti—O_c键的缩短,相互作用力增强,使得图5中 a, b 轴上氧原子2p轨道的 f 峰右移并与明显增强的 c 轴上氧原子2p轨道的 g 峰重叠,从而使得总态密度中的 a 峰减弱.而图4中 d 轨道的 n 和 m 峰之间的波谷明显抬起,形成一个混合宽峰, b 峰右移与 e 峰重叠使 b 峰消失, c 峰则明显增强.随着Ti原子位移

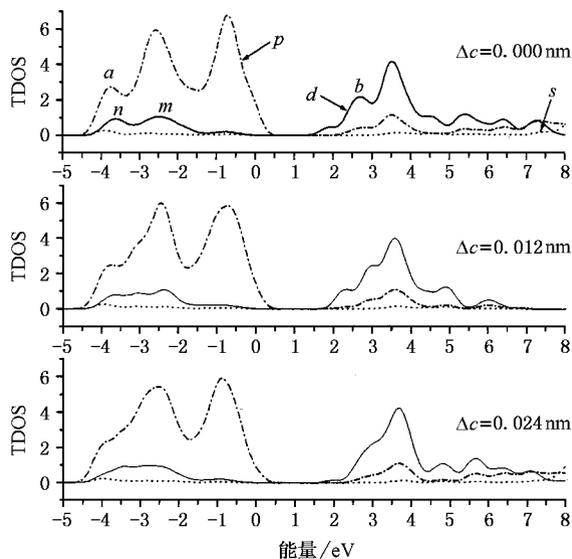


图4 四方相BT总态密度随Ti原子位移的变化图

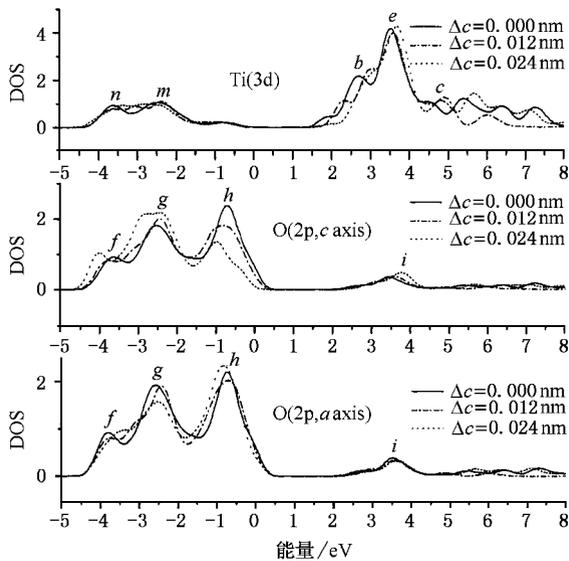


图 5 四方相 BT 成键原子态密度随 Ti 原子位移的变化图

而偏离氧八面体中心,在图 5 成键的 $-2 \sim -4\text{eV}$ 区域中, O 的 2p, Ti 的 3d 成分增大,使得 Ti—O 键增强.另外, Ti 3d 轨道的 b 峰的右移,使得 BT 晶体带

隙宽度从 0.95 增加到 1.22eV.由此可见,导致 BT 晶体在 c 轴出现偶极矩而出现铁电相的重要原因是因为 Ti 原子的 3d 轨道与 O 原子的 2p 轨道的相互作用.

4. 结 论

采用建立在密度泛函理论基础上的 CASTEP 软件包,在广义梯度近似下利用超软赝势对立方相 BT 和四方相 BT 晶胞中 Ti 原子沿 c 轴位移时体系的能量、原子间电子云重叠布局数和各原子上的净电荷等进行了自洽计算.结果显示,当 Ti 原子相对于 Ba 原子沿 c 轴位移 0.012nm 时,四方相 BT 能量最低,其自发极化强度为 $0.261\text{C}/\text{m}^2$,该结果与实验数据相符合.通过对四方相 BT 晶体中 Ti 原子沿 c 轴位移过程原子间电子云重叠布局数和各原子上的净电荷及态密度变化的研究,揭示了导致 Ti 原子偏离氧八面体中心而产生自发极化、使 BT 晶体出现铁电性的根本原因,是四方相 BT 晶体中 O 原子的 2p 轨道和 Ti 原子的 3d 轨道发生了杂化作用.

[1] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
 [2] Wang Y X , Zhong W L , Wang C L and Zhang P L 2001 *Solid State Commun.* **117** 461
 [3] Peng Y P *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1140 [in Chinese] 彭毅萍等 2000 *物理学报* **49** 1140]
 [4] Wang Y X *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 714
 [5] Ceperley D M and Alder B 1980 *J. Phys. Rev. Lett.* **45** 566
 [6] Perdew J P and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
 [7] Perdew J P ,Chevary J A ,Vosko S H ,Jackson K A ,Pederson M R and Singh D 1992 *J. Phys. Rev. B* **46** 6671

[8] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
 [9] Payne M C *et. al.* 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
 [10] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [11] Freire J D and Katiyar R S 1988 *Phys. Rev. B* **37** 2074
 [12] Zhao T *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7444
 [13] Jiang Y J *et al* 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 680 [in Chinese] 蒋毅坚等 1988 *物理学报* **37** 680]
 [14] Domenico M D and Wemple S H 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 720
 [15] Elliott R J *et al* 1972 *Proc. Roc. Soc. A* **328** 217

First-principles study on tetragonal BaTiO₃ ferroelectric^{*}

Xue Wei-Dong^{1,2)} Chen Zhao-Yong¹⁾ Yang Chun¹⁾ Li Yan-Rong¹⁾

¹⁾ College of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

²⁾ Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

(Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 18 January 2004)

Abstract

Based on the generalized gradient approximation (GGA), the total-energy, overlap populations and valence charges in the case of Ti atoms moving along c axis in cubic and tetragonal phases were calculated by using ultrasoft pseudopotentials (USP) plane wave method. It was demonstrated that the energy of tetragonal BaTiO₃ was the lowest when Ti atoms move along the c axis by up to 0.012 nm, and the spontaneous polarization was 0.261 C/m², which was consistent with experimental results. Moreover, it was also confirmed that the ferroelectric stability of BaTiO₃ could be attributed to the orbital hybridization of 2p orbit of oxygen atom and 3d orbit of Ti atom.

Keywords : tetragonal phase BaTiO₃, ferroelectric, displacement, density of states (DOS)

PACC : 7115B, 7120, 7780

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 51310Z03).