

四方相 BaTiO₃ 缺陷性质的第一性原理计算*

刘柏年 马颖[†] 周益春

1) (湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

2) (低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105)

(2009 年 7 月 6 日收到; 2009 年 8 月 22 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了 BaTiO₃ 在四方相下的各种缺陷性质. 计算结果表明, 在富氧环境下, 钛的中性氧空位、肖特基缺陷 $2V_{\text{Ti}}^{2-} + 3V_{\text{O}}^{2+}$ 形成能分别为最低; 而当体系处在还原环境下时, 氧空位逐渐成为主要缺陷, 其形成能最低. 由于四方相下存在较强的 Ti—O 键共价杂化, 四方相下全肖特基缺陷 $V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{Ti}}^{4-} + 3V_{\text{O}}^{2+}$ 的形成能比立方相略高. 这种共价杂化也与 Ti 弗伦克尔缺陷形成能有密切关系. 此外, 在计算肖特基缺陷形成能时, 缺陷间的相互作用往往不可忽略.

关键词: 缺陷, 第一性原理, BaTiO₃

PACC: 6170B, 7155

1. 引 言

BaTiO₃ 作为一种典型的钙钛矿结构的铁电材料, 具有铁电、压电、热释电等优良性能, 在微电子工业等领域具有较高的应用价值^[1]. 比如, 在室温下 BaTiO₃ 处于四方铁电相, 具有沿 *c* 轴的自发极化. 在外电场作用下, 自发极化可以翻转. 利用这一特性可以制造高性能的铁电存储器 (FeRAM)^[2]. 研究表明, FeRAM 具有读写速度快、存储密度高、能耗低、抗辐射等优良性能^[2]. 然而, FeRAM 也存在一些严重的问题, 如使用寿命短、漏电流大、易疲劳等. 现有的研究表明, 这些失效行为与晶格缺陷的产生密切相关^[3]. 比如, Woodward 等观察到氧空位的有序化是导致 BaTiO₃ 晶体中铁电疲劳的重要原因^[4]. 遗憾的是, 相应的微观机理仍不太清楚.

材料的缺陷性质可以通过各种实验手段来研究^[5]; 而计算机模拟无疑则能提供更加直接的微观图像. 近年来, 基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法已经被广泛地应用于材料科学的研究中. 运用该方法计算得到的 BaTiO₃ 体系的晶体结构、极化强度、表面性质等均与实验结果较好地符合^[6, 7]. 立

方相 BaTiO₃ 缺陷性质的第一性原理计算也有不少报道. Moriwake 计算了立方 BaTiO₃ 体系中中性 Ba, Ti 和 O 空位的形成能大小^[8]. 在此基础上, Lee 等采用背景电荷的方法得出了不同离子在不同价态下的形成能大小, 以及部分和全肖特基缺陷的形成能^[9]. 计算结果表明缺陷的形成能与原子的化学势和电子化学势密切相关. 在富氧环境下中性 Ti 空位形成能最低; 而在还原环境下 O 空位逐渐成为主要缺陷.

以上研究都采用高温立方相 BaTiO₃ 作为研究对象. 事实上, 室温下 BaTiO₃ 铁电相为四方结构, 缺陷的形成必然会对 BaTiO₃ 的铁电性产生影响. 比如, 有实验和理论证据表明, 氧空位是铁电疲劳的关键原因之一^[3]. 基于此, 本文采用第一性原理计算方法, 定量分析了四方相下 BaTiO₃ 各种空位、肖特基和弗伦克尔缺陷形成能的大小. 这对于深入了解 BaTiO₃ 铁电体的缺陷形成机理、防止铁电失效都具有较大的意义.

2. 计算模型和方法

我们采用第一性原理计算软件 VASP, 选择广

* 国家自然科学基金 (批准号: 10702059), 教育部博士点新教师基金 (批准号: 20070530009), 教育部留学回国人员科研启动基金 (批准号: 2008890) 和国家博士后科学基金 (批准号: 20090451102) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yma@xtu.edu.cn

义梯度近似 (GGA) 的方法来处理电子之间的交换关联能^[10, 11]. 作为计算前的验证, 我们首先计算了四方相 BaTiO₃ 的晶格常数和能带结构. 采用 450 eV 作为平面波的截断能. 对于 Ba, Ti, O 分别考虑 5s²5p⁶6s², 3s²3p⁶4s²3d², 2s²2p⁴ 电子为价电子, 其他电子作为芯电子来处理. 计算中采用 Monkhorst-Pack 方案^[12] 自动生成 10 × 10 × 10 的 *k* 点网格 (75 个不可约 *k* 点). 用共轭梯度 (CG) 方法对原胞体积和离子位置进行弛豫. 计算得出四方相 BaTiO₃ 晶格常数 $a = 4.026 \text{ \AA}$, $c = 4.208 \text{ \AA}$. 表 1 给出了四方相晶格常数和原子沿 *z* 方向偏离立方相相应位置的位移量, 并与实验结果和其它理论计算值^[13] 进行了比较. 由表 1 可知, 我们的计算结果是比较接近实验值的. 图 1 给出了四方相 BaTiO₃ 的能带图. 由图可知 BaTiO₃ 为间接带隙材料, *A* 与 Γ 点间的间接带隙宽度为 1.78 eV, Γ 点的带隙宽度为 2.04 eV. 这一特征与 Bagayoko 等的计算结果一致^[14].

为了真实地模拟缺陷性质, 减小缺陷之间的相互作用, 在计算缺陷形成能时我们构造了大小为 3 × 3 × 3、含有 135 个原子的超原胞. 为检验计算结果的收敛性, 我们还构造了 2 × 2 × 2 的超原胞并进行了对比计算. 此外, 对于带电缺陷还应避免缺陷间的库仑相互作用. Astala 等人的计算结果表明, 在 2 × 2 × 2 晶格中带电缺陷的库仑作用能小于 0.065 eV^[16]. 显然, 采用 3 × 3 × 3 的超原胞可以忽略上述库仑作用. 我们的计算结果也表明, 对于单个缺陷, 2 × 2 × 2 的超原胞与 3 × 3 × 3 超原胞的并无显著差异. 比如, 3 × 3 × 3 的超原胞得到的 Ti 原子的空位形成能比 2 × 2 × 2 的结果仅高约 2.5%. 然而, 在计算弗伦凯尔缺陷时, 由于体系包含两个缺陷 (空位 + 间隙原子), 需要选取较大的超原胞. 因此, 我们采用了 3 × 3 × 3 的超原胞进行计算. 也正因为采用了较大的超原胞, *k* 空间数值积分仅选取了 Γ 点进行计算^[9, 17].

表 1 四方相 BaTiO₃ 晶格常数和原子位置沿 *z* 方向的偏移量

	实验值 ^[15]	其他结果 ^[13]	本文结果
$a/\text{\AA}$	3.991	3.938	4.026
$c/\text{\AA}$	4.035	3.993	4.208
ΔTi	0.0224	0.0128	0.0302
ΔO_I	-0.0244	-0.0150	-0.0358
ΔO_{II}	-0.0105	-0.0232	-0.0158

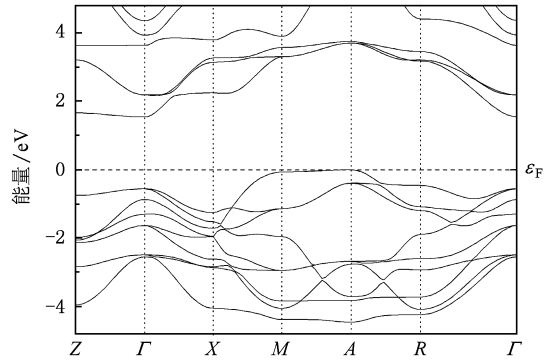


图 1 四方相 BaTiO₃ 能带图

电子价态为 q 的空位, 其形成能可以定义为^[9]

$$E_f^V = E_T(\text{defect}; q) - \{ E_T(\text{perfect}) - n_{\text{Ba}}\mu_{\text{Ba}} - n_{\text{Ti}}\mu_{\text{Ti}} - n_{\text{O}}\mu_{\text{O}} \} + q(\varepsilon_F + E_{\text{VBM}}), \quad (1)$$

其中 $E_T(\text{defect}; q)$, $E_T(\text{perfect})$ 分别表示含有价态为 q 的缺陷的晶格体系总能和完整晶格体系总能量; n_{Ba} , n_{Ti} , n_{O} 分别是体系中 Ba, Ti, O 空位的数目; μ_{Ba} , μ_{Ti} , μ_{O} 分别对应于 Ba, Ti, O 原子的化学势; ε_F 是费米能级; E_{VBM} 为价带顶 (valance band maximum, VBM) 能量. 对于不同种类的缺陷, q 可取不同值. 比如, 对于 Ba 空位 q 可取 0, -1, -2; 对于 Ti 空位 q 可取 0, -1, -2, -3, -4; 对于 O 空位 q 可以取 0, +1, +2. 中性空位 ($q = 0$) 的计算相对而言比较简单; 计算带电缺陷时, 一方面需要通过加载均匀的背景电荷使得整个体系保持电中性, 另一方面还要考虑费米能级 ε_F 和价带顶能量 E_{VBM} 的影响. 由于缺陷的存在导致了能带结构的扭曲, 还有必要对价带顶能量做出修正. E_{VBM} 可以通过下式来计算^[18]:

$$E_{\text{VBM}} = E_{\text{VBM}}^{\text{perfect}} + V_{\text{av}}^{\text{defect}} - V_{\text{av}}^{\text{perfect}}, \quad (2)$$

$$E_{\text{VBM}}^{\text{perfect}} = E_T(\text{perfect}; 0) - E_T(\text{perfect}; +1), \quad (3)$$

上两式中, $E_{\text{VBM}}^{\text{perfect}}$ 为完整晶格价带顶能量; $V_{\text{av}}^{\text{defect}}$, $V_{\text{av}}^{\text{perfect}}$ 分别是含缺陷晶格和完整晶格原子的平均势能; $E_T(\text{perfect}; q)$ 指带电为 q 的完整晶格的总能量. 计算含缺陷晶格的原子平均势能时, 应选取远离缺陷的区域进行平均, 且与完整晶格的平均区域选取保持一致.

费米能级位于导带与价带之间, 因而其数值可在价带顶能量和导带底 (conduction band minimum, CBM) 能量范围内, 亦即带隙 E_g 内变化. E_g 可以通过下式求得^[17]:

$$E_g = E_{\text{CBM}}^{\text{perfect}} - E_{\text{VBM}}^{\text{perfect}}$$

空位可以通过移除在格点上的原子得到. 对于

$$= \{E_T(\text{perfect}; -1) - E_T(\text{perfect}; 0)\} - \{E_T(\text{perfect}; 0) - E_T(\text{perfect}; +1)\}. \quad (4)$$

通过计算得到 E_g 的理论值为 2.07 eV. 由于 k 点取样仅包括 Γ 点, 带隙值对应于在 Γ 点导带底与价带顶的能量之差. 这与图 1 中 Γ 点的带隙值 (2.04 eV) 基本一致, 但小于实验值 3.3 eV. 这是在计算带隙时普遍存在的固有误差, 会对形成能的结果产生影响. 因此要对计算值做修正. 实际上, 当一个空位能级小于并接近 CBM 时, 由于上述计算得到的 CBM 能量偏小, 会导致空位形成能的结果也偏小. 我们采用 Padilla 等的^[19] 处理方法, 通过加一常数 $m \times \Delta E_g$ ($\Delta E_g = 1.226$ eV, 为实验值与理论值之差) 来修正这个误差, 其中 m 是占据在缺陷能级上的电子数. 本体系对应于 $V_O^0, V_O^{1+}, V_O^{2+}$, m 取值分别为 2, 1, 0^[18, 20].

缺陷形成能还与原子的化学势 μ_i ($i = \text{Ba}, \text{Ti}, \text{O}$) 有关. 对于 BaTiO₃ 体系, 各原子化学势可以通过含有 Ba, Ti, O 元素的化合物与 BaTiO₃ 达到相平衡时的热力学条件求得. 图 2 给出了 Ba-Ti-O 体系的“相图”, 其中 A, B 点对应于富氧环境; 从 A 到 F 点,

环境含氧量逐渐降低, 在 F 处达到最低. F, G 则对应于还原环境. 每种原子的化学势可以通过计算低温稳定态 Ba (bcc), Ti (hcp), O₂, BaO ($Fm3m$), TiO ($Fm3m$), Ti₂O₃ (R3c), TiO₂ ($P42/mnm$) 的总能得到, 其关系式列于表 2. 氧的化学势可以通过计算原胞大小为 15 Å 的简单立方格子中 O₂ 的总能得到^[18].

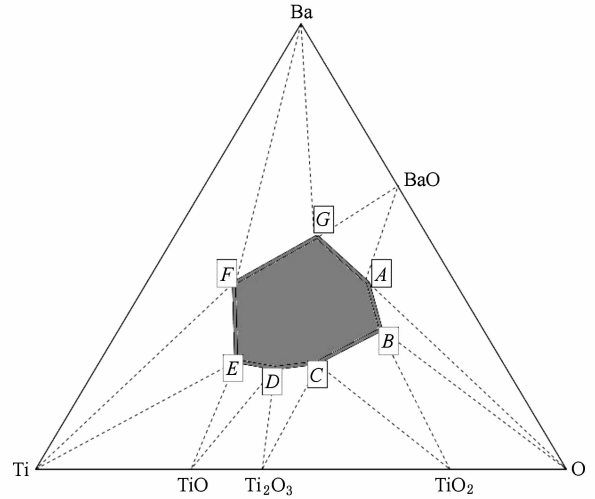
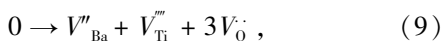
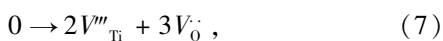


图 2 Ba-Ti-O 体系“相图”

表 2 图 2 中各化学势平衡点对应的每种元素的化学势

	Ba	Ti	O
A	$\mu_{\text{BaO}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}$	$\mu_{\text{BaTiO}_3} - \mu_{\text{BaO}} - \mu_{\text{O}_2}$	$\frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}$
B	$\mu_{\text{BaTiO}_3} - \mu_{\text{TiO}_2} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}$	$\mu_{\text{TiO}_2} - \mu_{\text{O}_2}$	$\frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}$
C	$\mu_{\text{BaTiO}_3} - 3\mu_{\text{TiO}_2} + \mu_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$	$2\mu_{\text{Ti}_2\text{O}_3} - 3\mu_{\text{TiO}_2}$	$2\mu_{\text{TiO}_2} - \mu_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$
D	$\mu_{\text{BaTiO}_3} - 2\mu_{\text{Ti}_2\text{O}_3} + 3\mu_{\text{TiO}}$	$3\mu_{\text{TiO}} - \mu_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$	$\mu_{\text{Ti}_2\text{O}_3} - 2\mu_{\text{TiO}}$
E	$\mu_{\text{BaTiO}_3} - 3\mu_{\text{TiO}} + 2\mu_{\text{Ti}}$	$\mu_{\text{Ti}}(\text{metal})$	$\mu_{\text{TiO}} - \mu_{\text{Ti}}$
F	$\mu_{\text{Ba}}(\text{metal})$	$\mu_{\text{Ti}}(\text{metal})$	$\frac{1}{3}(\mu_{\text{BaTiO}_3} - \mu_{\text{Ti}} - \mu_{\text{Ba}})$
G	$\mu_{\text{Ba}}(\text{metal})$	$\mu_{\text{BaTiO}_3} - 3\mu_{\text{BaO}} + 2\mu_{\text{Ba}}$	$\mu_{\text{BaO}} - \mu_{\text{Ba}}$

利用(1)–(4)式并结合表 2, 我们可以计算得到独立空位的形成能. 在 BaTiO₃ 体系中, 可能形成 BaO, TiO, Ti₂O₃, TiO₂ 和 BaTiO₃ 肖特基缺陷, 它们的反应方程式分别为



(5)–(9)式中, 0 表示无缺陷状态; 一撇“'”代表一个单位负电荷, 一个圆点“·”代表一个单位正电荷. 基于上述反应式, 不难得到肖特基缺陷形成能.

肖特基缺陷形成能等于由组成肖特基缺陷的几个带电空位缺陷的形成能之和. 然而, 这种计算方法忽略了缺陷原子间的相互作用, 也正因为此, 总的肖特基缺陷形成能才可以写为各个孤立缺陷形成能之和^[21–23]. 因此, 肖特基缺陷形成能表达式为

$$E(V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}) = E(V_{\text{Ba}}^{2-}) + E(V_{\text{O}}^{2+}), \quad (10)$$

$$E(V_{\text{Ti}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}) = E(V_{\text{Ti}}^{2-}) + E(V_{\text{O}}^{2+}), \quad (11)$$

$$E(2V_{\text{Ti}}^{3-} + 3V_{\text{O}}^{2+}) = 2E(V_{\text{Ti}}^{3-}) + 3E(V_{\text{O}}^{2+}), \quad (12)$$

$$E(V_{\text{Ti}}^{4-} + 2V_{\text{O}}^{2+}) = E(V_{\text{Ti}}^{4-}) + 2E(V_{\text{O}}^{2+}), \quad (13)$$

$$E(V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{Ti}}^{4-} + 3V_{\text{O}}^{2+}) = E(V_{\text{Ba}}^{2-}) + E(V_{\text{Ti}}^{4-}) + 3E(V_{\text{O}}^{2+}), \quad (14)$$

事实上,即使是对于缺陷浓度较低的体系,带电缺陷间的相互作用往往也不可忽略.正负电荷间的库仑吸引力往往使孤立带电缺陷互相缔合甚至形成缺陷簇.晶体中通常存在的是由缺陷缔合形成的缺陷簇,而非孤立的点缺陷^[24].为说明这一问题,我们进一步计算了存在相互作用的肖特基缺陷形成能 $E'(V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+})$, $E'(V_{\text{Ti}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+})$, $E'(2V_{\text{Ti}}^{2-} + 3V_{\text{O}}^{2+})$, $E'(V_{\text{Ti}}^{4-} + 2V_{\text{O}}^{2+})$ 和 $E'(V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{Ti}}^{4-} + 3V_{\text{O}}^{2+})$. 值得指出的是,(10)–(14)式给出的不考虑缺陷相互作用的肖特基缺陷形成能直接由孤立缺陷形成能之和给出.而在计算考虑相互作用的肖特基缺陷形成能时,我们首先在 $3 \times 3 \times 3$ 的超原胞中分别移去相应原子形成对应的肖特基缺陷,并对其进行了结构优化,然后依据(1)式进行计算.缺陷之间的相互作用则可以用两种情况下的能量差来表征.比如,下两式可以表征 $V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}$ 和 $V_{\text{Ti}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}$ 中的缺陷相互作用能:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Ba-O}} &= E'(V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}) - E(V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}) \\ &= E'(V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}) - [E(V_{\text{Ba}}^{2-}) + E(V_{\text{O}}^{2+})], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Ti-O}} &= E'(V_{\text{Ti}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}) - E(V_{\text{Ti}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}) \\ &= E'(V_{\text{Ti}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}) - [E(V_{\text{Ti}}^{2-}) + E(V_{\text{O}}^{2+})], \end{aligned} \quad (16)$$

弗伦克尔缺陷是晶体中存在的另一种重要缺陷.我们用四方相下 $3 \times 3 \times 3$ 的超原胞计算了不同离子弗伦克尔缺陷的形成能.通过把某个原子从格点上移到远离格点的间隙中,弛豫后可以获得稳定的弗伦克尔缺陷.由于超原胞中没有原子的得失且保持电中性,可认为其形成能不受原子化学势和电子化学势的影响.形成能表达式为

$$E_{\text{f}}^{\text{F}} = E_{\text{defect}}^{\text{tot}} - E_{\text{perfect}}^{\text{tot}}, \quad (17)$$

上式中 E_{f}^{F} 为弗伦克尔缺陷形成能, $E_{\text{defect}}^{\text{tot}}$ 为含有弗伦克尔缺陷的体系总能量, $E_{\text{perfect}}^{\text{tot}}$ 为完整晶格的体系总能量.

3. 计算结果和讨论

3.1. 孤立空位形成能

如前所述,空位形成能受原子化学势的影响.在图3中我们画出了在不同热力学条件下的空位形成能.在A点对应的富氧环境下,O空位形成能最

高,而中性Ti空位的形成能最低.随着从A到G点对应环境的转变,氧空位形成能逐渐降低并成为主要缺陷,这一趋势与Lee等在立方相的计算结果一致^[9].

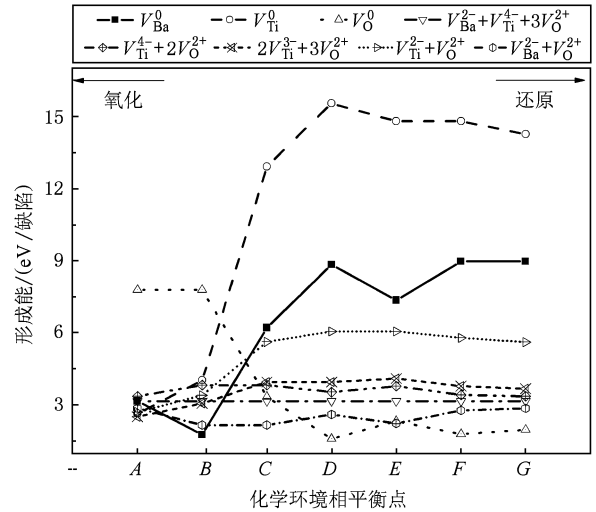


图3 图2中化学势平衡点(A—G)所对应的缺陷形成能

我们进一步研究了缺陷形成能随费米能级的变化.图4(a),(b),(c)分别给出了对应于图2中A,E,G点的缺陷形成能随费米能级的变化.取此三点是为了便于与相关实验数据^[25,26]进行比较.遗憾的是,由于实验数据比较缺乏,我们在图4中只列出了正二价氧空位形成能的实验值.不难看出,我们计算得到的在不同条件下的氧空位形成能与实验数据较为符合.不同的是,实验上难于考虑电子化学势的影响,而理论计算则能给出空位形成能随电子化学势的变化趋势.此外,由图可以得出满价态的缺陷较未满价态缺陷更稳定;带电缺陷形成能要比中性缺陷形成能低.在富氧环境A点(图4(a)),Ba,Ti空位形成能在大部分区域内比氧空位形成能低,而当费米能级在VBM处时, V_{O}^{2+} 空位形成能最小.在G点对应的还原环境下(图4(c)),在整个费米能级的变化范围内,O空位缺陷形成能都小于Ba,Ti空位形成能.值得注意的是,部分带电空位的形成能要小于零.但是,为了保持体系的电中性,上述带电缺陷并不会单独存在,此时需要考虑肖特基缺陷的形成.事实上,我们的计算结果表明,在不同条件下各种肖特基缺陷的形成能均大于零.

3.2. 肖特基缺陷形成能

本文研究了 $V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}$, $V_{\text{Ti}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}$, $2V_{\text{Ti}}^{2-} + 3V_{\text{O}}^{2+}$,

$V_{\text{Ti}}^{4-} + 2V_{\text{O}}^{2+}$ 和 $V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{Ti}}^{4-} + 3V_{\text{O}}^{2+}$ 五种肖特基缺陷. 由于体系仍保持电中性, 其形成能不受电子费米能级的影响. 我们首先利用(10)–(14)式得到了忽略缺陷相互作用时的缺陷形成能, 列于图 3. 我们的结果与 Lee 等人^[9]在立方相下的计算值基本一致, 但是对于全肖特基缺陷 $V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{Ti}}^{4-} + 3V_{\text{O}}^{2+}$, 我们得到的形成能为 3.17 eV, 略高于立方相中的 2.94 eV^[9]. 这种差别可能是由于在四方相中 Ti—O 共价杂化作用较强^[27], 从而导致肖特基缺陷形成能较高.

如前所述, 为说明缺陷相互作用的影响, 我们进一步计算了考虑相互作用时的各肖特基缺陷形成能, 并与无相互作用的情况进行了比较, 如图 5 所示. 可以清楚地看出, 带电缺陷相互作用不可忽略. 在各个不同相平衡点, 表征带电缺陷相互作用的 ΔE 的绝对值均在 1—2 eV 之间. 可见, 带电缺陷的相互作用导致的缺陷缔合进一步降低了缺陷形成

能, 从而形成了更加稳定的肖特基缺陷. 此外, 形成能的数值会受到初始条件的影响, 亦即缺陷间初始相互距离不同, 最终弛豫得到的缺陷形成能可能不同. 为此我们采用了两组不同的初始条件. 计算得到的结果仅相差 0.1 eV 左右. 这表明经过弛豫后, 初始条件对形成能的影响并不显著. 因此我们在图 5 中仅列出了一组计算结果.

我们还将上述结果与已知的实验数据进行了比较, 列于表 3. 显然, 考虑相互作用时得到的形成能结果与实验数据基本一致, 而不考虑相互作用的结果则明显高于实验值. 事实上, 实验上很难观察到单个缺陷, 更多的是由缺陷缔合而形成的缺陷簇. 正是由于缺陷间的相互作用导致了这种缔合. 当然, 不考虑缺陷相互作用得到的结果也具有一定的指导意义. 由图 5 可以看出, 两种情况下缺陷形成能随化学环境变化的趋势基本一致.

表 3 部分肖特基缺陷形成能计算值与实验值的比较. 括号中的字母对应于图 2 中各个相平衡点

	实验值 ^[25,26] /(eV/缺陷)	本文结果/(eV/缺陷)	
		有相互作用	无相互作用
$V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{Ti}}^{4-} + 3V_{\text{O}}^{2+}$	0.70(A), 0.67(B)	0.63	3.16
$V_{\text{Ti}}^{4-} + 2V_{\text{O}}^{2+}$	0.96(A), 1.04(G)	0.94(A), 0.94(G)	3.37(A), 3.37(G)
$V_{\text{Ba}}^{2-} + V_{\text{O}}^{2+}$	1.16(B), 1.16(E)	1.20(G), 1.26(E)	2.18(G), 2.24(E)

3.3. 弗伦克尔缺陷形成能

在计算弗伦克尔缺陷形成能时, 由于体系原子种类和个数在缺陷形成前后保持不变, 因此可以忽略原子化学势对结果的影响. 键能和离子半径是造成弗伦克尔缺陷形成能不同的主要原因. 由于 Ba 离子半径要大于 O, 半径较大的 Ba 离子在移动形成缺陷的过程中要克服较高的势垒, 因此 Ba 弗伦克尔缺陷形成能比 O 大. Ti 离子半径虽比 Ba 离子半径小, 但由于 Ti 离子与第一近邻的六个 O 离子之间存有较强的共价杂化键, Ti 离子很难脱离氧八面体的束缚, 所以 Ti 弗伦克尔缺陷形成能也较大. 表 4 列出了我们的计算结果, 以及利用基于壳模型的经验势函数方法得到的结果. 不难看出, 两种方法得到的结果比较符合. 但是, 壳模型给出 Ti 弗伦克尔缺陷形成能为最高, 本文的结果则表明 Ba 弗伦克尔缺陷的形成能最大. 如果将弗伦克尔形成能视为单个空位与单个间隙原子形成能之和, 由图 3 可知, Ti 空位形成能较 Ba 空位高, 因此, 可以推断 Ti 间隙原子的形成能较低. 这也可以用 Ti 间隙原子与周围

的 O 原子间的共价杂化作用来解释. 可见, Ti 原子与 O 原子间的共价杂化一方面导致 Ti 空位形成能较高, 另一方面又导致 Ti 间隙原子形成能较低, 最终得到的 Ti 弗伦克尔缺陷形成能是这两方面共同作用的结果. 经验方法计算结果的差异则可能是由于无法准确描述这种共价杂化作用, 这也是经验方法的固有缺陷.

表 4 四方相 BaTiO₃ 弗伦克尔缺陷的形成能

	缺陷能量/(eV/缺陷对)	
	壳模型 ^[28]	本文结果
Ba	11.88	14.99
Ti	15.12	12.02
O	8.98	6.50

4. 结 论

用基于密度泛函理论的第一性原理平面波方法计算了四方相 BaTiO₃ 中三种基本缺陷的形成能. 比较形成能的大小得出: 在富氧化环境下 Ti 的中性

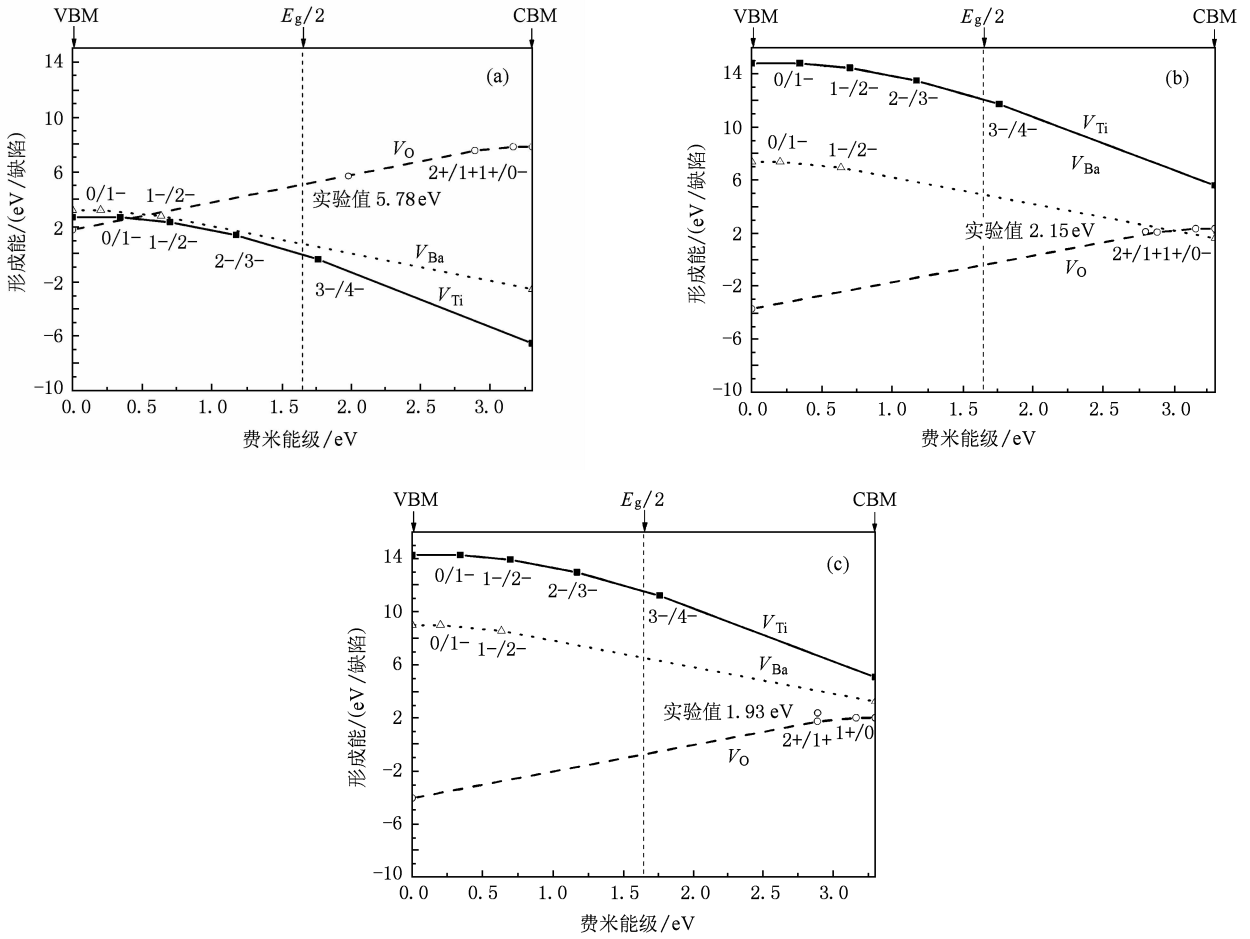


图 4 (a) 对应图 2 中 A 点的空位形成能;(b)对应图 2 中 E 点的空位形成能;(c) 对应图 2 中 G 点的空位形成能

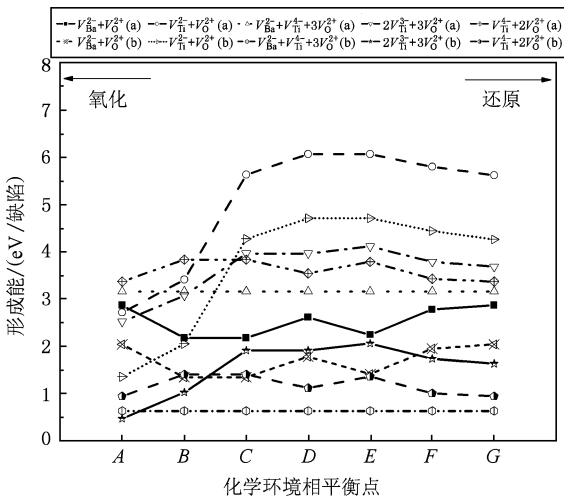


图 5 图 2 中各相平衡点(A—G)所对应的肖特基缺陷形成能 ((a)表示计算肖特基缺陷形成能时不考虑缺陷相互作用,(b)表示计算肖特基缺陷形成能时考虑缺陷相互作用)

空位、 $2V_{Ti}^{3-} + 3V_{O}^{2+}$ 肖特基缺陷形成能较低,随着氧化到还原环境的转变,氧空位逐渐成为主要缺陷,其形成能最低. 这些结果与立方相下的计算一致. 在计算肖特基缺陷形成能时,缺陷间的相互作用导致形成能显著降低,这表明缺陷相互作用往往不可忽略. 四方相下全肖特基缺陷 $V_{Ba}^{2-} + V_{Ti}^{4-} + 3V_{O}^{2+}$ 的形成能比立方相要高,这可能与四方相下较强的 Ti—O 键共价杂化有关. 这种共价杂化也导致了 Ti 原子具有较高的空位形成能和较低的间隙原子形成能. Ti 弗伦克尔缺陷形成能则是这两种因素共同作用的结果. Ba 离子由于具有较大的原子半径,其弗伦克尔缺陷形成能最大. 我们的计算结果表明,可以通过在氧化环境下的退火来抑制氧空位的形成,从而防止铁电材料的疲劳失效,这也与实验观察一致^[29].

- [1] Lines M E, Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon Press)
- [2] Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* (Berlin: Springer-Verlag)
- [3] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [4] Woodward D I, Reaney I M, Yang G Y, Dickey E C, Randall C A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4650
- [5] He Y J, Ma X K, Gui Z L, Li L T 1998 *Acta. Phys. Sin.* **47** 146 (in Chinese) [何元金、马兴坤、桂治轮、李龙土 1998 物理学报 **47** 146]
- [6] Xue W D, Chen Z Y, Yang C, Li Y R 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 857 (in Chinese) [薛卫东、陈召勇、杨春、李言荣 2005 物理学报 **54** 857]
- [7] Ni J G, Liu N, Yang G L, Zhang X 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 4434 (in Chinese) [倪剑刚、刘诺、杨果来、张曦 2008 物理学报 **57** 4434]
- [8] Moriwake H 2004 *Int. J. Quantum Chem.* **99** 824
- [9] Lee H S, Mizoguchi T, Yamamoto T, Kang S J L, Ikuhara Y 2007 *Acta. Mater.* **55** 6535
- [10] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [11] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [12] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [13] King-Smith R D, Vanderbilt D 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5828
- [14] Bagayoko D, Zhao G L, Fan J D, Wang J T 1998 *Condens. Matter.* **10** 5645
- [15] Kwei G H, Lawson A C, Billinge S J L, Cheong S W 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2368
- [16] Astala R, Bristowe P D 2001 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **9** 415
- [17] Tanaka T, Matsunaga K, Ikuhara Y, Yamamoto T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205213
- [18] Mattila T, Zunger A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1367
- [19] Padilla J, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1625
- [20] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, Katayama-Yoshida H 1998 *Phys. Rev. B* **57** 9642
- [21] Donnerberg. H. 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11909
- [22] Lewis G V, Catlow C R A 1986 *J. Phys. Chem. Solids.* **47** 89
- [23] Man Z Y, Feng X Q 2002 *Solid State Commun.* **123** 333
- [24] West A R 1984 *Solid State Chemistry and its Applications* (New York: John Wiley and Sons)
- [25] Lee S, Randall C A, Liu Z K 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1748
- [26] Lee S, Liu Z K, Randall C A 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1753
- [27] Cohen R E, Krakauer H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6416
- [28] Lewis G V, Catlow C R A 1983 *Radiation Effects* **73** 307
- [29] Yamamoto K, Kitanaka Y, Suzuki M, Miyayama M, Noguchi Y, Moriyoshi C, Kuroiwa Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 162909

First-principles study of defect properties in tetragonal BaTiO₃ *

Liu Bai-Nian Ma Ying[†] Zhou Yi-Chun

(Faculty of Materials, Optoelectronics and Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology, Ministry of Education, Xiangtan 411105, China)

(Received 6 July 2009; revised manuscript received 22 August 2009)

Abstract

Based on density functional first principles method, the defect properties in tetragonal BaTiO₃ have been studied. The results showed that the formation energies of neutral Ti vacancy and partial Schottky defect $2V_{\text{Ti}}^{3-} + 3V_{\text{O}}^{2+}$ are the lowest under oxygen-rich condition; while under reducing condition oxygen vacancy becomes the primary defect. The calculated full Schottky formation energy is higher than that obtained in the cubic phase, which may be the result of the strong hybridization between the Ti-O bonds. The hybridization is also responsible for the Frenkel formation energy of Ti. The defect-interactions are important when dealing with Schottky defects.

Keywords: defect, first-principles, BaTiO₃

PACC: 6170B, 7155

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10702059), the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070530009), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education (grant No. 2008890), and China Postdoctoral Science Foundation (grant No. 20090451102).

[†] Corresponding author. E-mail: yma@xtu.edu.cn