

立方 ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$) TiO_3 高压诱导带隙变化的第一性原理研究*

邓杨 王如志[†] 徐利春 房慧 严辉

(北京工业大学材料科学与工程学院薄膜实验室, 北京 100124)

(2010年12月20日收到; 2011年2月17日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算研究了 ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$) TiO_3 (BST) 晶体在高压下的电子结构及能带变化行为. 研究发现, 随着压强的增加, BST 能带间隙先增加, 在压强为 55 GPa 时达到最大值, 然后减小, 这些有趣的结果将有助于开发与设计新的 BST 铁电器件. 进一步地, 通过电子态密度和密度分布图的研究分析可知: 在低压区域 ($0 < P < 55$ GPa), 带隙的增加是由于费米能级附近导带反键态的形成和价带成键态的形成共同作用的结果. 在高压区域 ($P > 55$ GPa), 则是出现的离域现象占主导(电子的离域作用超过键态的作用), 从而使带隙减小.

关键词: 钛酸锶钡, 第一性原理, 高压, 能带间隙

PACS: 73. 61. - r, 46. 70. - p, 77. 80. Jk, 71. 20. Ps

1. 引言

近些年, A 位复合铁电钙钛矿 (AA') BO_3 材料在压电和铁电器件应用中越来越重要^[1,2]. ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}$) TiO_3 (BST) 作为 (AA') BO_3 材料的典型代表, 有很高且可调的介电常数和低的介电损耗, 在微波器件领域具有很大的应用前景^[2,3]. 对于 BST 这种铁电材料, 通过改变成分、施加外界压力、施加电场等行为都会使其性质发生较大变化, 对于这种变化的研究有助于加深对材料的理解. 近几十年来, 随着高压技术的迅速发展, 研究发现材料在高压下其结构和性质相对于常规条件有了较大变化, 这些奇特的高压特性甚至打破了我们传统上的一些认识. 传统高压理论认为: 高压下物质内部原子间距减小, 其价带和导带会相应展宽, 足够高的压力可以使绝缘体(或半导体)的价带和导带发生重叠转变为金属(Wilson 相变), 也可以使金属的价带和导带重叠程度进一步增大, 使其金属性增强. 但是高压透明金属钠^[4]的发现打破这种传统高压理

论. 2009 年, Ma 小组报道了金属钠在 200 万大气压下会转变为一种光学透明的宽带隙绝缘体. 近年来, 钙钛矿结构材料在高压下的相变研究很多, 如 Guennou 等通过 X 射线衍射和 Raman 光谱研究发现^[5], 在室温下压强约 55 GPa 时 SrTiO_3 发生立方相向四方相的变化; Ganesh 等用实验和第一性原理的方法研究了 PbTiO_3 在压力作用下的准同型相界 (MPB)^[6]. 然而, BST 高压作用下的结构及性质变化的理论研究还很少, 因此对其研究是很有意义和必要性的.

众所周知, 第一性原理计算方法在研究铁电材料方面早已体现出其不可替代的优势^[6,7], 在 A 位复合 (AA') BO_3 型钙钛矿材料高压行为的研究中已经有很多成功实例^[2,8-10]. 随着压力的增加, SrTiO_3 ^[5], BaTiO_3 ^[11] 和 PbTiO_3 ^[6] 的结构都趋向于高对称的立方相. 当压力足够大时, 体系甚至会趋向于金属性, 这和 Ma 小组报道的 Si 高压行为^[12] 是较为类似的. 但是, 我们研究发现, 随着压强的增加, 立方相的 BST 的变化情况却不同, 其带隙先增加再减小. 因此, 本文将重点研究立方相的 BST 高压下的电子结构

* 国家自然科学基金(批准号:11074017)、北京市“学术创新团队建设计划”项目(批准号:PHR201007101)、北京市科技新星计划(批准号:2008B10)、北京市自然科学基金(批准号:1102006)和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wrz@bjut.edu.cn.

和带隙变化情况,以便能更好地理解 A 位复合(AA') BO_3 型钙钛矿材料的高压行为特性.

2. 计算模型

实验^[13-15]及理论^[2,8,16,17]研究表明,对于 BST 在室温下应用的最佳成分是 $x = 0.5-0.6$ (x 为 $BaTiO_3$ 的含量). 在这个成分下,居里温度 T_c 是略低于室温的,这样 BST 更易处于顺电立方相,同时具有高的、可调的介电常数和低的介电损耗,而且不会被铁电畴壁的贡献所破坏. 因此,我们计算的 ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}$) TiO_3 ,其理论模型如图 1 所示. 对于 A 位有序 BST, Ba 和 Sr 的位置有 (a), (b), (c) 三种情况. 通过几何优化我们得到最稳定的基态结构,类

$AA'AA'$ 的 (c) 结构是三种结构中总能最低、最稳定的基态结构. 确定最佳的、最可能的结构 (c) 后,为保证计算的可靠性,采用 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶包 (40 原子) 进行相关高压行为计算,如图 1 (d) 所示. 由于高压过程中是很可能发生结构相变,于是我们计算了几种可能结构 ($Pm3-m$, $P4/mmm$, $R3m$) 的焓,结果显示立方结构在 0—120 GPa 范围内都趋于最低能量,这说明在 0—120 GPa 压力范围内,立方相 BST 可能不发生结构相变. 实际上,实验也发现某些类似的钙钛矿结构甚至在高压下也不发生相变,如 Guennou 等^[18]用 X 射线衍射和 Raman 谱研究 $CaTiO_3$ 发现压强到 60 GPa 仍保持稳定的正交相结构 ($Pnma$). 因此,在本文的计算中,假设体系不发生相变或只发生等结构相变^[19,20].

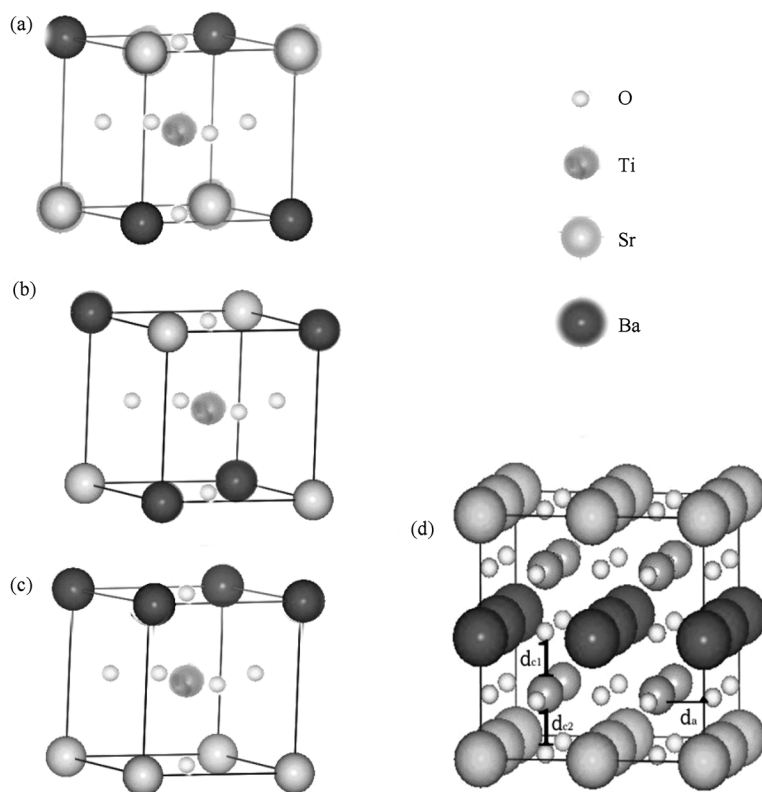


图 1 (a), (b) 和 (c) 为有序立方相 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 超晶包的 (当 $x = 0.500$) 的三种可能结构, (d) 为 (c) 情况的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶包. 较大球表示 Sr 原子, 最大球表示 Ba 原子, 最小球表示 O 原子, 较小球表示 Ti 原子

本文所用的方法是基于密度泛函 (DFT) 的第一性原理 (在 CASTEP^[17] 和 VASP^[21] 软件包中执行). CASTEP 软件包用超软赝势 (Ultrasoft pseudopotentials)^[22] 进行计算. 计算中的关键数据也采用投影缀加平面波 (projector-augmented wave, PAW)^[21] 方法进行核查. 交换关联势采用广义梯

度近似 (generalized gradient approximation, GGA)^[23] 和局域密度近似 (local density approximation, LDA)^[24] 对照研究. 整个计算中的平面波截断能采用 380 eV. 几何优化过程中, 体系的单原子收敛标准设为 5×10^{-5} eV, 原子间位移收敛标准设为 5×10^{-4} Å, 晶体弛豫内应力的收敛

标准设为 0.02 GPa, 原子间相互作用力收敛标准为 0.01 eV/Å.

3. 结果和讨论

表 1 中显示的是 BaTiO₃ (BT), SrTiO₃ (ST), BST

表 1 BT, ST, BST 分别在 LDA, GGA 及 PAW 赝势 + LDA 近似下计算的晶格常数, 能带间隙及文献对照 (* B 代表带隙宽度(单位 eV); a, c 代表晶格常数(单位 Å))

	当前计算结果			文献理论和实验结果	
	LDA	GGA	PAW + LDA		
BT	$a = 3.940758$	$a = 4.02589$	$a = 3.92416$	$a^{[25]} = 3.994/4.003$	$a^{[26]} = 3.943$
	$B = 1.784$	$B = 1.757$	$B = 1.7185$	$B^{[23,28]} = 3.1$	$a^{[29]} = 3.986$
ST	$a = 3.858788$	$a = 3.939407$	$a = 3.849292$	$a^{[26]} = 3.863$	$a^{[29]} = 3.897$
	$B = 1.854$	$B = 1.855$	$B = 1.851$	$a^{[25]} = 3.905$	$B^{[23,28]} = 3.81$
BST	$a = 3.900904$	$a = 3.991001$	$a = 3.88257$	$a^{[29]} = 3.921$	
	$c = 3.898296$	$c = 3.9886765$	$c = 3.87927$	$c^{[29]} = 3.919$	
	$B = 1.812$	$B = 1.806$	$B = 1.784$	$B^{[23,28]} = 3.64, 3.77$	

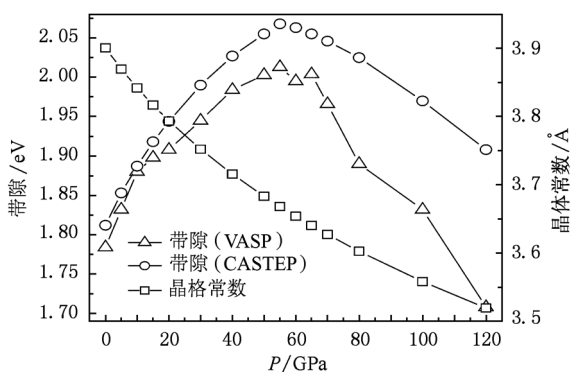


图 2 BST 体系的带隙随压强的变化曲线(三角表示 LDA 近似下, VASP 软件包中的计算结果; 圆圈表示 LDA 近似下, CASTEP 软件包中的计算结果. 正方形是在 VASP 软件包中计算的晶格常数随压强的变化曲线)

图 2 中小正方形表示 BST 晶格常数随压力的变化曲线, 随着压强的增加晶格常数逐渐减小; 但晶格常数在低压区随压强降低的程度要比在高压区明显得多(非线性). 在外压强的作用下, 晶格常数逐渐变小, 原子间距变小必然使短程(SR)斥力增强, 而短程斥力是使体系倾向于未扭曲的立方顺电相结构^[30]的. 所以在压强的增加下, 体系趋向于理想的立方相.

图 2 中小圆形表示立方 BST 的带隙随压强(0—160 GPa)变化的曲线. 我们知道, 有的材料如绝缘材料随压强的增加带隙减小, 有的材料如碱金

属 Na 随压强的增加变成绝缘体. 但是 BST 在高压的作用下情况却有所不同: 随着压强的增加, 带隙先增大, 再减小. 同样的变化趋势在单晶高氯酸铵^[10,31]也有发现, 说明带隙随压强的这种抛物线式的变化趋势是完全可能的. 为了确定计算的准确性, 我们采用 PAW 方法^[32]进行了对比计算(采用 VASP 软件). 从图中可以看出 VASP 计算下的结果(三角形表示)与 CASTEP 结果曲线变化趋势相同, 说明我们的计算方法和结果是可信的. 对于这种带隙随压强变化趋势我们可做如下理解: 基态(温度为 0 K, 外压为 0 GPa 时), A²⁺ 和 TiO₃²⁻ 离子或离子团是表现出一定离子晶体的离子特性的^[10,31]. 在低压区, 外加压强对晶体间的间距的影响甚大, 对晶体几何结构影响不大. 这表明静电相互作用起着主导作用, 使其继续保持一定离子特性. 可是, 随着高压加到一定程度(压强大于 55 GPa 的高压区域)情况就不同了, 压强的增加使晶体中原子间距小到一定程度, 使不同的电子带重叠程度增加, 电荷的重叠程度增加, 形成一个离域系统(详见下文高压下的电子态密度分析). 这样静电的相互作用和离域现象分别占主导作用导致了带隙随不同压强下的不同变化趋势.

众所周知, 四方相的 BaTiO₃ (或 PbTiO₃) 在高压下其自发极化会被压制, 甚至使其相变趋向于更小体积的顺电立方相^[6,11]. 因此, 增加压强将会使居

里温度 T_c 降低,同时也对降低介电峰有明显的作
用^[11]. 但 BST 在基态是立方相^[16,33], 因此它与
BaTiO₃ 和 PbTiO₃ (基态不是高对称性的立方相) 有
微弱的差别. 从图 1(c) 或(d) 中可以看出, c 轴方向
和 a, b 轴方向不同, 是 Ba 和 Sr 交替出现. 图 3 描
述的是图 1(d) 结构下立方 BST 的 c/a 随压强的变化
曲线. 可以看出, 随着压强的不断增加 c/a 值趋于
1, 也就是其立方结构越来越明显. 这一趋势与
BaTiO₃ 和 PbTiO₃ 在高压下趋向立方相的结论是类
似的. 值得注意的是, 变化趋势是先减小, 在 $P = 55$
GPa 达到峰值, 然后逐渐变大. 显然, c/a 随压强的
变化趋势与带隙的变化趋势是相反的, 但带隙的变
化是与其晶体结构的变化密切相关的.

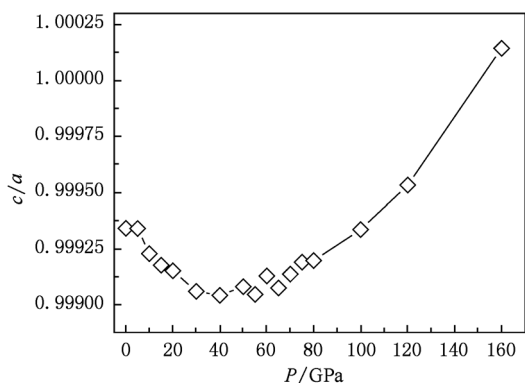


图 3 BST 体系的 c/a 随压强的变化曲线

为清楚地分析以上变化趋势, 我们把沿 c 轴交
替出现的不同长度的 Ti—O 键长命名为 d_{c1} 和
 d_{c2} (如图 1(d) 所示), 而沿 a 轴 (b 轴) 的平衡晶格常
数命名为 d_a . 这些值近似的满足以下公式:

$$c = d_{c1} + d_{c2}; a = 2d_a.$$

图 4 所示的是原子间键长随压强的变化曲线. 如图
4(b) 所示, d_{c1}, d_{c2} 和 d_a 随压强的变化趋势与晶格常
数随压强的变化趋势是相同的. 如图 4(a) 所示, 随
着压强的增大, d_{c1}, d_{c2} 与 d_a 之间的差别逐渐减小
(这与 c/a 趋向 1 的结论一致).

为进一步理解高压下带隙变化的的微观机理,
有必要分析 BST 基态下 Ba 和 Sr 的 d 电子轨道和 O
的 2p 电子轨道的电子态密度分布 (DOSs). 如图 5
所示, 在价带能量为 -5 eV 到 0 eV 的区域, Ba 的 d
轨道 DOS 峰比 Sr 的 d 轨道电子 DOS 峰要高. 这些
数据也证实文献报道的研究结果^[8,16,17], 表明 Ba 和
O 的 p-d 轨道杂化现象要比 Sr 和 O 的要强.

接着, 为进一步弄清楚压强的变化对电子的影

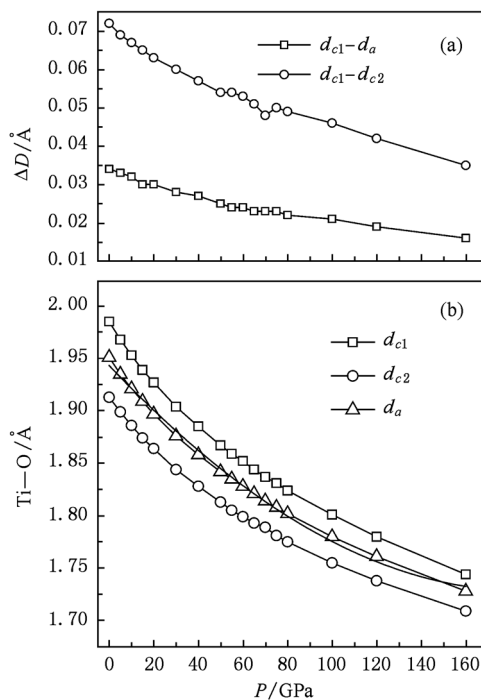


图 4 BST 体系的 d_{c1}, d_{c2} 和 d_a 之间的差值 ΔD 随压强的变化曲线

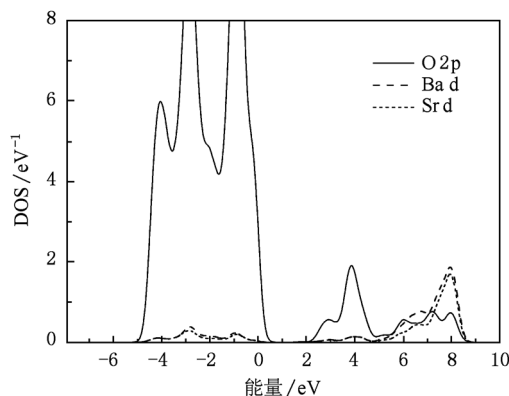


图 5 压强 $P = 0$ GPa 时, Ba, Sr 和 O 的态密度图

响, 图 6 给出了整个体系在 Fermi 能级附近占主要
地位的 p 和 d 轨道电子的电子密度态分布. 结果表
明: 在 Fermi 能级附近 p-d 轨道电子杂化主要是 Ti d
和 O p 之间的轨道电子杂化作用. 可明显看出, 随
着压强的不断增加, 不管是价带还是导带的 DOS 峰
值都有所降低, 而且价带的 DOS 向低能区偏移, 导
带向高能区偏移. 且在价带和导带 p 和 d 轨道 DOS
的局域化程度随着压强的增加而不断减小.

考虑 O 的电负性比 Ti 的强, 同时 O p 轨道电子
的 DOS 值高于 Ti d 轨道的 DOS 值, 所以在 -6 eV
到 0 eV 和 2 eV 到 10 eV 的能量区域内分别表现明
显的 p-d 成键态和 p-d 反键态^[34]. 低压区域 (从

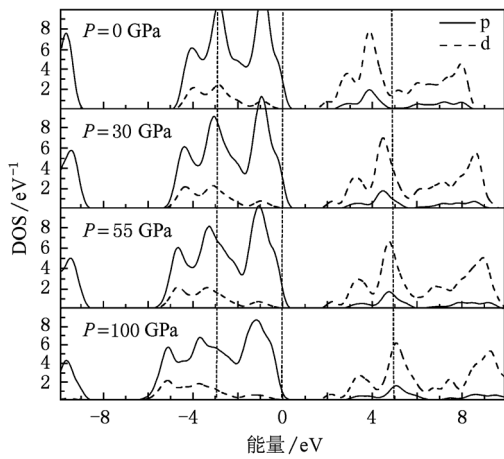


图6 压强分别是 $P = 0, 30, 55$ 和 100 GPa 时, BST 体系 d 和 p 轨道的态密度图.

0 GPa到 55 GPa), 在价带体系的能量由于成键态的形成而降低, 而在导带体系能量由于反键态的形成而增加. 从而进一步解释了压强从 0 GPa 到 55 GPa 整个体系的带隙应该是增宽的. 随着压强的进一步增加 ($P > 55$ GPa), 由于离域电子的作用明显, 使带隙的变化趋势发生将发生显著变化. 从图6中, 也可

明显观察到在能量为 5.0 eV 和能量为 3.43 eV 处的两个 DOS 峰位随着压强 55 GPa 到 100 GPa 几乎没发生变化, 但峰值明显下降, 能量范围增加, 导致离域电子的形成.

在高压区域 ($P > 55$ GPa), 带隙减少的原因可以结合在 Fermi 能级 d 轨道电子态密度分布进一步分析. 从图 7 可以看出, 随着压强的进一步增加, Ti d

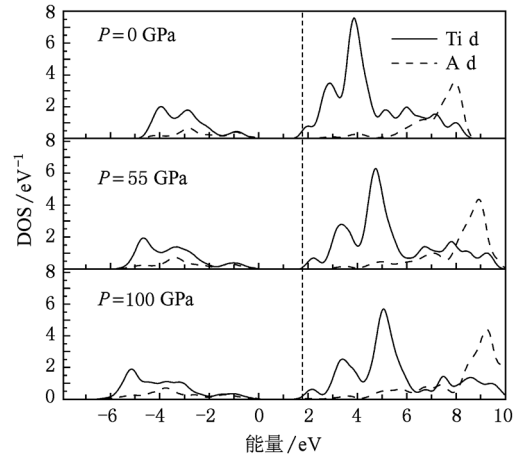


图7 压强分别为 0, 55 和 100 GPa 时, Ti d 和 A 位原子 (Ba 和 Sr) d 轨道的态密度图

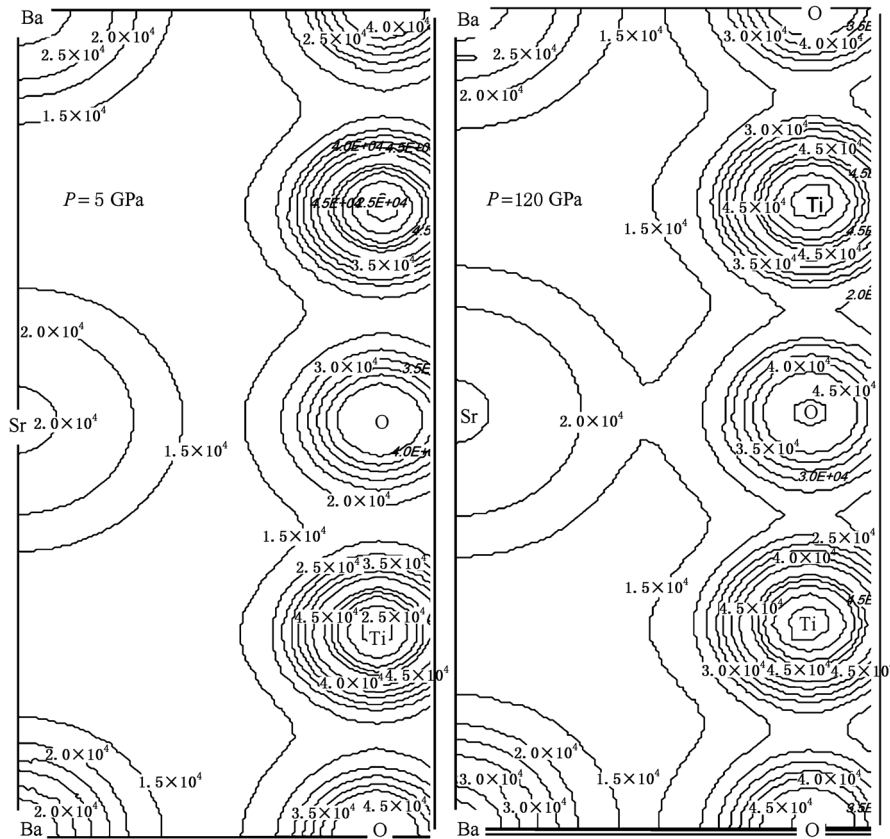


图8 压强分别为 5, 120 GPa 时, BST 沿 (110) 方向的电荷密度 ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$) 的分布图

相对 A (Ba, Sr) d 轨道电子的 DOS 峰有明显的降低, 这也直接地说明电子的局域程度明显降低.

一般而言, 由于原子间的空隙在高压下变小, 从而导致电子重叠度的增加. 在此时的压强下 ($P > 55$ GPa), 电子将不再属于单个原子或某个键, 也就是形成了所谓的离域电子 (delocalized electrons)^[35], 这种退局域的离域现象是体系为维持更稳定的结构所发生的必然结果. 从图 6 和图 7 也可看出, 当压强 $P = 100$ GPa 时 (相对 $P = 55$ GPa), A d 和 O p 的相互作用增强, 而 Ti d 和 O p 的相互作用减弱. 这些离域电子共同占有了这两个 d-p 杂化轨道, 从而导致带隙的降低 (甚至当压强足够大时, 带隙可能消失, 成为金属态). 离域电子我们可以从电子密度分布图 (图 8 中的右图) 中明显的看出. 当压强为 5 GPa 时, 电子属于各自原子或 Ti—O 键. 而当压强为 120 GPa, 这时电子不再独立于各自原子或键, 而形成明显的离域电子, 如图 Sr, O 和 Ti 都有明显的共用电子现象 (可想当压强

达到足够大时, 电子将成为自由电子, 出现金属化现象).

4. 结 论

本文利用第一性原理方法系统研究了 BST 晶体的晶体结构和电子结构随压强变化规律. 研究表明, 随着压强的增加, BST 带隙先增加, 后减小, 在压强 55 GPa 时达到最大值. 这些结果将不仅有助于理解复合钙钛矿结构材料高压下独特行为特性及规律, 而且将为 BST 电子器件应用设计提供有意义的参考. 进一步地, 通过态密度和密度分布图分析可知 BST 这种特殊高压诱导能带变化规律来源于: 在低压区域 ($0 < P < 55$ GPa), 带隙的增加是由于导带的反键态形成和价带的成键态形成共同作用的结果. 在高压区域 ($P > 55$ GPa), 出现的离域现象占主导 (电子的离域作用超过键态的作用), 从而使带隙减小.

- [1] Akbas M A, Davies P K 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 670
- [2] Walizer L, Lisenkov S, Bellaiche L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144105
- [3] Bao P, Jackson T J, Wang X, Lancaster M J 2008 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **41** 063001
- [4] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O, Valle M, Prakapenka V 2009 *Nature* **458** 182
- [5] Guennou M, Bouvier P, Kreisel J, Machon D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 134101
- [6] Ganesh P, Cohen R E 2009 *J. Phys. Condes. Matter* **21** 064225
- [7] Stengel M, Vanderbilt D, Spaldin N A 2009 *Nat. Mater.* **8** 392
- [8] He J P, Lu W Z, Wang X H 2009 *Ferroelectrics* **388** 172
- [9] Zhu W H, Xiao H M 2010 *Struct. Chem.* **21** 657
- [10] Zhu W H, Zhang X W, Zhu W, Xiao H M 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 7318
- [11] Zhu J L, Jin C Q, Cao W W, Wang X H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 242901
- [12] Tse J S, Klug D D, Patchkovskii S, Ma Y M, Dewhurst J K 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 3721
- [13] Lemanov V V, Smirnova E P, Syrnikov P P, Tarakanov E A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 3151
- [14] Menoret C, Kiat J M, Dkhil B, Dunlop M, Dammak H, Hernandez O 2002 *Phys. Rev. B* **65** 224104
- [15] Ostapchuk T, Petzelt J, Hlinka J, Bovtun V, Kuzel P, Ponomareva I, Lisenkov S, Bellaiche L, Tkach A, Vilarinho P 2009 *J. Phys. Condes. Matter* **21** 474215
- [16] Wang Y X 2005 *Solid State Commun.* **135** 290
- [17] Wang Y X 2008 *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* **245** 1147
- [18] Guennou M, Bouvier P, Krikler B, Kreisel J, Haumont R, Garbarino G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 054115
- [19] Yang L, Ma Y M, Itaka T, Tse J S, Stahl K, Ohishi Y, Wang Y, Zhang R W, Liu J F, Mao H K, Jiang J Z 2006 *Phys. Rev. B* **74** 245209
- [20] Xiao W S, Tan D Y, Xiong X L, Liu J, Xu J A 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 14026
- [21] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [22] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [25] Seo S S A, Lee H N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 232904
- [26] Johnston K, Huang X Y, Neaton J B, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 100103
- [27] Jia C H, Chen Y H, Zhou X L, Yang A L, Zheng G L, Liu X L, Yang S Y, Wang Z G 2010 *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **99** 511
- [28] Wang J, Xiang J H, Duo S W, Li W K, Li M S, Bai L Y 2009 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20** 319
- [29] Chen W K, Cheng C M, Huang J Y, Hsieh W F, Tseng T Y 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 969
- [30] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [31] Zhu W, Zhang X, Xiao H 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 7318

- [32] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
 [33] Wei X, Xu G, Ren Z H, Wang Y G, Shen G, Han G R 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 4132
 [34] Todorova M, Reuter K, Scheffler M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 14477
 [35] Morgan B J, Watson G W 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 2321

Pressure induced band-gap changes in $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BST) from first-principles calculations*

Deng Yang Wang Ru-Zhi[†] Xu Li-Chun Fang Hui Yan Hui

(Laboratory of Thin Film Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 20 December 2010; revised manuscript received 17 February 2011)

Abstract

The high-pressure behaviors of crystalline $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BST) are investigated, using the first-principles calculations based on the density functional theory. The results show that as pressure increases, the band gap of BST first increases and peaks at around 55 GPa, and then gradually decreases. The analysis of density of states shows that in the low-pressure region ($0 < P < 55$ GPa), the increase in band gap is due to the formation of anti-bonding states and bonding states in the conduction band and valence band, respectively. In the high-pressure region ($P > 55$ GPa), the delocalization phenomenon is dominant due to the fact that the delocalization action exceeds the force of bonding state and anti-bonding state, which results in the decrease of the band gap.

Keywords: $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BST), high-pressure, first-principle, band gap

PACS: 73.61.-r, 46.70.-p, 77.80.Jk, 71.20.Ps

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074017), the IHLB of China (Grant No. PHR201007101), the Beijing Nova Program of China (Grant No. 2008B10), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 1102006), and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of the Ministry of Education, China.

[†] Corresponding author. E-mail: wry@biut.edu.cn