

0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 电子结构及光学性质的第一性原理计算*

杨春燕 张蓉[†] 张利民 可祥伟

(西北工业大学理学院, 空间应用物理与化学教育部重点实验室, 西安 710072)

(2011年6月10日收到; 2011年8月19日收到修改稿)

采用基于第一性原理密度泛函理论的平面波赝势方法, 对 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 晶体进行结构优化, 并对其能带结构, 态密度和光学性质进行了理论计算. 结构优化后晶格参数与实验数据相符合, 误差小于 1%; 能带计算结果表明 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 为间接带隙, 带隙值为 0.52 eV; 费米面附近的能带由 Nd-4f, O-2p, Nd-4p, Al-3p, Ti-4d 层的电子态密度确定. 同时也计算了该结构的介电函数, 反射率和复折射率等光学性质.

关键词: 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃, 电子结构, 光学性质, 第一性原理

PACS: 77.84.-s, 31.15.A-, 78.20.Ci, 71.20.-b

1 引言

近 20 年来, 随着移动通信技术的发展, 微波介电陶瓷在无线通信技术中得到了广泛应用, 其中 NdAlO₃-CaTiO₃ 系介质陶瓷以其优异的介电性能^[1-3]: 相对介电常数 $\epsilon_r = 45$, 品质因数 $Q \times f = 45000$ GHz, 温度系数 $\tau_f = 0$ ppm/°C, 受到人们的关注. 由于微波介电性能与其结构密切相关, 因此, 人们对该体系陶瓷的结构行了广泛的实验研究. Kim 等^[3] 研究发现, x NdAlO₃-(1-x)CaTiO₃ 系陶瓷在 $x \leq 0.1$, $0.3 \leq x \leq 0.7$, $x \geq 0.9$ 时分别形成正交、四方、菱方钙钛矿结构固溶体. Grebenschikov 等^[4] 利用 XRD 和 DTA 对 NdAlO₃-CaTiO₃ 系陶瓷进行了系统研究, 绘制了 NdAlO₃-CaTiO₃ 相图, 并计算了相关的晶格参数, 认为 NdAlO₃-CaTiO₃ 从高温冷却时, 晶体结构首先发生从立方固溶体向菱方固溶体转变, 当温度进一步降低时, 对于 NdAlO₃ 含量较低的体系, 还将发生向两种不同正交钙钛矿固溶体的转变.

目前, 国内外对 NdAlO₃-CaTiO₃ 系微波介质陶瓷的研究工作主要集中于结构和性能的实验研究, 而相应的理论计算及分析则少有报道. 本文采用基

于密度泛函理论 (DFT) 的平面波赝势法对立方结构 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 的结构进行了优化, 在此基础上计算了能带结构, 态密度, 介电函数, 反射率及复介电函数等性质, 并对结果进行了分析.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

根据 Yashima 等^[5] 报道的 X 射线衍射分析实验结果, CaTiO₃ 属于立方晶系, 空间群为 $Pm-3m$, 晶格参数 $a = 3.8873$ Å, Ti 原子位于立方体的顶角, Ca 原子在体心位置, 而 O 原子位于棱中心. NdAlO₃ 具有类钙钛矿结构, 为立方晶系, 空间群为 $Pm-3m$, 晶格参数 $a = 3.797$ Å. 本文计算模型参考王渊旭等^[6] 和彭毅等^[7] 的虚拟晶体模型, 用 Materials Visualizer^[8] 中提供的原子占位法, 将一个 CaTiO₃ 晶胞与一个 NdAlO₃ 晶胞沿 [001] 方向叠加建立超晶胞 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃, 结构如图 1 所示.

2.2 计算方法

本文计算采用 Material Studio 中的 CASTEP

* 国家自然科学基金 (批准号: 51074129) 资助的课题.

[†] E-mail: xbw101@nwpu.edu.cn

(Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包完成. CASTEP 是基于密度泛函理论的从头算量子力学程序, 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子的交换和关联作用由局域密度近似 (local density approximation, LDA) 或广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 校正, 是目前材料科学计算中使用非常广泛的电子结构计算方法 [8-13].

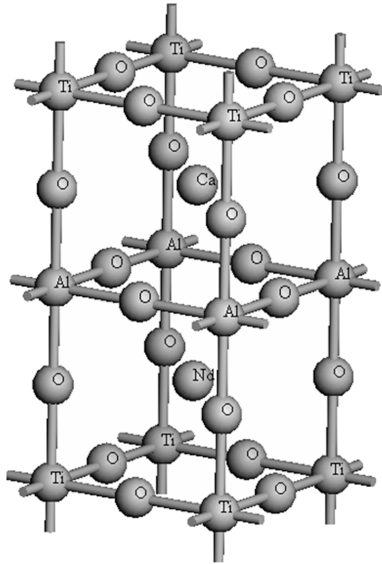


图1 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 晶体结构

计算中不考虑自旋的影响, 采用 BFGS^[14-17] 算法进行结构优化, 交换关联能采用广义梯度近似中的 PW91 势, 为尽量减少平面波基矢个数, 采用超软 (ultrasoft) 赝势^[18] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 选取 Ca 3s²3p⁶4s², Ti 3s²3p⁶3d² 4s², Nd 4f⁴5s² 5p⁶6s², Al 3s²3p¹, O 2s²2p⁴ 组态电子作为价电子, 其余轨道电子视为芯电子进行计算. 计算中平面波截断能取为 400 eV, 自洽场运算中, 自洽精度设为每个原子能量收敛至 1.0 × 10⁻⁶ eV, 作用在每个原子上的力不超过 0.03 eV/nm, 内应力不大于 0.05 GPa. 布里渊区采用 Monkhorst-Pack^[19] 形式的高对称特殊 *k* 点方法, *k* 点网格设置为 7×7×3, 能量计算在倒易空间中进行.

2.3 光学性质的理论描述

晶体中光子和电子的相互作用可以用基态电子态波函数的含时微扰项来描述. 光子的电场扰动引起占据态和非占据态之间的光学跃迁, 在线性光学响应范围内, 通常由光的复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述固体的宏观光

学响应, 其中 $\epsilon_2(\omega)$ 为介电虚部, 通过占据态和非占据态波函数之间的动量矩阵元^[20,21] 求出, 由下式表示:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{\epsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \times \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\alpha \times M_{CV}(\kappa)|^2 \times \delta[E_C(\kappa) - E_V(\kappa) - \hbar\omega] \right\}, \quad (1)$$

式中 *e*, *m* 分别为电子的电量和质量, ω 为角频率, *C*, *V* 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, κ 为倒格矢, $|\alpha \cdot M_{CV}(\kappa)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E_C(\kappa)$, $E_V(\kappa)$ 分别为导带和价带的本征能级.

(1) 式表明固体的宏观光学性质与其微观能带结构, 跃迁矩阵元和状态密度有关, 利用固体的能带结构和 Kramers-Kronig 色散关系可以计算反射率, 复折射率等各种宏观光学性质.

3 计算结果与讨论

3.1 几何结构优化结果

几何结构优化后, 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 晶胞体系的最低能量为 -6879.91 eV, 此时晶胞处于最稳态. 晶格参数优化结果与实验结果对比见表 1, 可以看出, 几何优化得到的理论晶胞参数值与实验值符合很好, 误差小于 1%, 表明理论计算精确度高, 计算模型可靠.

表 1 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 晶格参数优化值与实验值

物理参量	计算值	实验值 ^[2]	相对误差 /%
<i>a</i> /Å	3.7968	3.8060	0.24
<i>b</i> /Å	3.7951	3.7951	0.00
<i>c</i> /Å	3.8133	3.8026	0.28
α /°	89.90	90	0.11
β /°	90.04	90	0.04
γ /°	90.00	90	0.00

3.2 电子结构分析与讨论

图 2 为无掺杂立方 CaTiO₃ 的能带图和态密度图. 由图 2(a) 可以看出, 立方 CaTiO₃ 为间接带隙, 其宽度为 1.87 eV, 这与 Wang 等人^[22] 计算得到的 1.8 eV 比较符合. 从图 2(b) 中可以看出, 在所能量范围内总电子态密度几乎完全来自 Ti-d 和 O-p 电子态密度的贡献. 由 Ti-d 和 O-p 电子的分态密度看出, 虽然 Ti-d 电子的态密度在费米面以

下(即价带范围)小于 O-p 电子的态密度,而在费米面以上(即导带范围)比后者高得多,但两者的态密度分布却非常相似. 这表明部分 Ti-d 电子转移到价带,而部分 O-p 电子转移到导带, Ti-d 电子和 O-p 电子发生强烈的轨道杂化,即 Ti 原子和 O 原子之间存在强烈的共价作用.

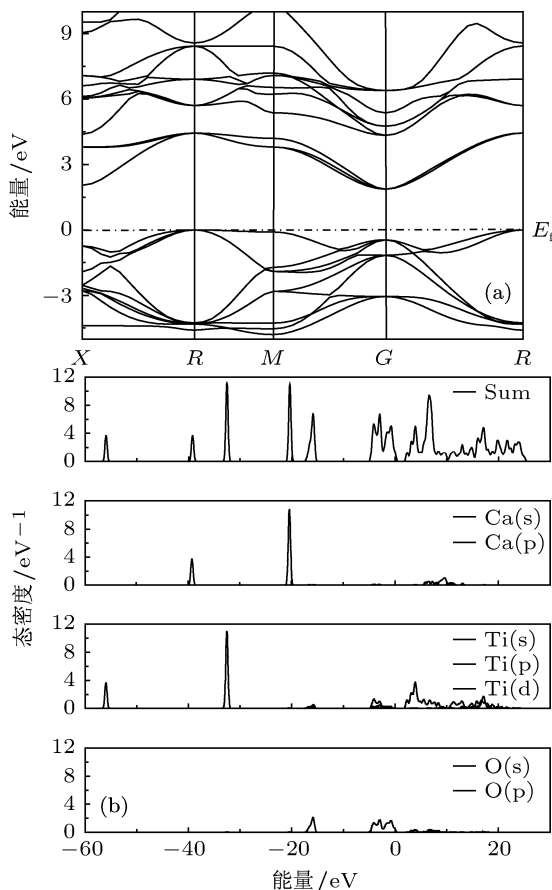


图2 (a) CaTiO₃ 能带图; (b) CaTiO₃ 态密度图

图3为 CaTiO₃ 掺杂 NdAlO₃ 后的能带结构和态密度图. 由图3(a)可知其带隙为间接带隙且宽度为 0.52 eV, 比无掺杂立方 CaTiO₃ 带隙宽度 1.87 eV 小得多, 这主要来源于 Nd 的掺杂, Nd-4f 态电子对能态密度影响较大, 导致费米面向导带偏移, 降低了能隙宽度. 另外, 由于 Nd 和 Ti 的核外电子发生轨道杂化, 电子能带简并度明显增大, 在费米面附近, 能带的能峰(或能谷)数目增多. 结合图3(b)可知, 价带主要由三部分构成: -1—0 eV 的能带主要由 Nd-4f 态贡献; -8—-1 eV 主要由 Nd-5p 态决定, 此外还有 O-2p 态, Al-3p 态和 Ti-3d 态的贡献, 这些能带互相交叠, 表明 Nd-5p 电子与 Al-3p 电子, Ti-3d 电子以及 O-2p 电子之间均存在强烈的轨道杂化, 它们的杂化起着降低离子间短程斥力的作用. -22—-16 eV 主要由 Ca-3p, Nd-5p, Nd-6s,

O-2s, Al-3s, Al-3p 贡献. 相比无掺杂立方 CaTiO₃, 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 的电子结构发生明显变化, 这将对介电性能和折射率产生显著影响.

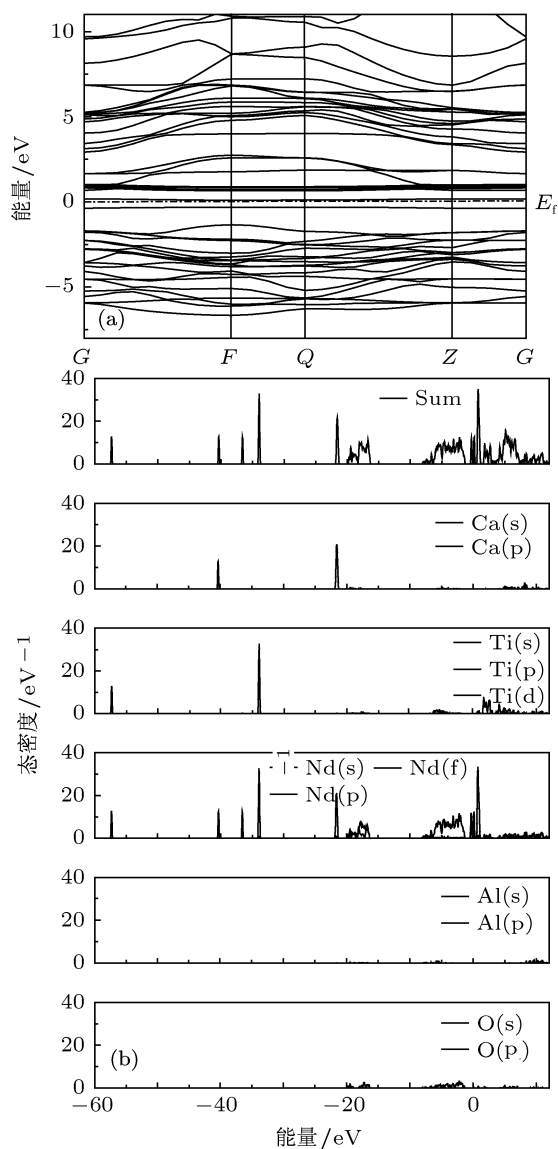


图3 (a) 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 能带图; (b) 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 态密度图

3.3 光学性质

介电函数反映了固体能带结构及电子结构, 可用于表征各种光谱信息. 图4(a)和(b)分别为 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 在两种不同极化方向(100)和(001)入射光作用下的光学介电函数曲线. 从图中可看出, 两方向上曲线大致重合, (100)方向介电函数实部曲线的最高峰位于 2.12 eV, 虚部的最高峰位于 6.99 eV; 而(001)方向的实部曲线最高峰位于 2.23 eV, 虚部最高峰出现在 7.17 eV, 这表明 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 晶体是近各向同性的, 光

学性质的各向异性不是很强.

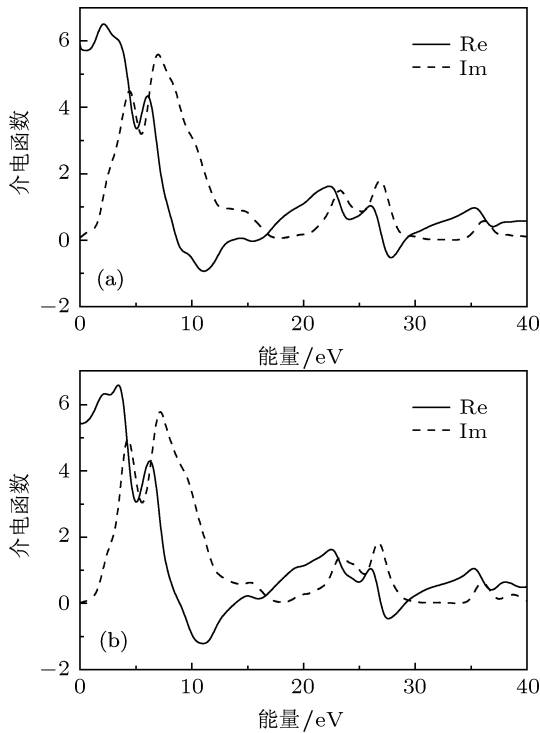


图4 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 光学介电函数图 (a) (100) 方向 (b) (001) 方向

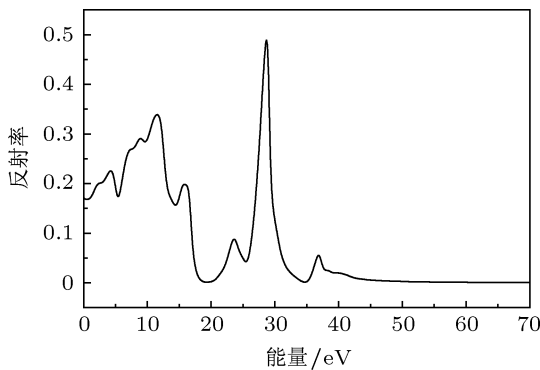


图5 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 反射率图

由图 4(a) 可知, 在 (100) 方向 0—40 eV 能量范围的入射光作用下, $\epsilon_2(\omega)$ 有五个明显的介电峰, 各峰对应的光子能量分别为 4.45, 7.00, 23.25, 26.84, 36.15 eV, 它们都是由能级间的跃迁产生的, 主要来源于 Nd-f, Nd-p, Nd-s, Ca-s, O-p, Al-p, Al-s, Ti-d 轨道上的电荷转移. 同时可以得到 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 静态介电常数 $\epsilon_1(\omega) \approx 5.87$. 类似地, 由图 4(b) 可以得到在 (001) 方向上的静态介电常数为 $\epsilon_1(\omega) \approx 5.46$.

根据复介电函数可求出反射率 r , 图 5 为 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 的反射率随光子能量变化的关系图, 图中显示了一系列的反射峰: 4.23,

8.92, 11.54, 23.61, 28.70, 36.87 eV. 反射谱是能带体系最直接的表现形式, 反射谱中的各个峰归属于不同的带间跃迁. 图 5 中的反射曲线与图 4(a) 中的介电虚部曲线基本对应, 这是固体电子在光电磁场微扰作用下发生带间跃迁的宏观表现, 即反射峰的跃迁机理与介电谱吸收峰跃迁机理相一致.

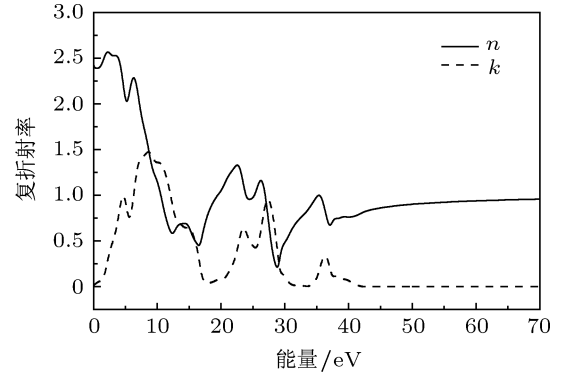


图6 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 复折射率图

根据复折射率和介电函数的关系: $n^2 - k^2 = \epsilon_1$, $2nk = \epsilon_2$, 可得到 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 的折射率 n 和消光系数 k , 如图 6 所示. 静态折射率 $n_0 \approx 2.42$, 折射率 n 曲线与消光系数 k 曲线形状相似, 但峰位有所偏移. 当光子能量为 2.12 eV 时, 折射率达到最大值 2.56; 当光子能量为 9.11 eV 时, 消光系数达到最大值 1.43; 当光子能量较大时, 折射率和消光系数趋于平缓, 折射率接近 0.96, 而消光系数减小到 0.

4 结论

本文采用基于第一性原理的密度泛函理论赝势平面波方法对 0.5NdAlO₃-0.5 CaTiO₃ 晶体结构进行了优化, 在此基础上计算了能带结构, 态密度和光学性质. 优化后的晶格参数与实验值比较符合; 能带计算结果表明 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 具有 0.52 eV 的间接带隙, 费米面附近的能带结构由 Nd-4f, O-2p, Nd-4p, Al-3p, Ti-4d 层的能带态密度决定; 介电函数计算结果表明, 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 光学性质的各向异性不是很强, 根据计算的能带结构和态密度, 对光谱的特征和形成原因及有关光学常数进行了分析; 对极化方向为 (100) 的入射光, 静态介电常数 $\epsilon_1(\omega) \approx 5.87$, 静态折射率 $n_0 \approx 2.42$. 到目前为止有关 0.5NdAlO₃-0.5CaTiO₃ 能带结构和光学性质的实验还少见报道, 本文

结果有助于深入理解 $0.5\text{NdAlO}_3\text{-}0.5\text{CaTiO}_3$ 光学性质的微观机理和指导相关的实验研究.

本工作得到了西北工业大学高性能计算研究与发展中心的支持与帮助, 在此表示衷心的感谢.

- [1] Reaney I M, Iddles D 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 2063
- [2] Jancar B, Suvorov D, Valent M, Drazic G 2003 *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 1391
- [3] Kim M H, Woo C S, Nahm S, Choi C H, Lee H J, Park H M 2002 *Mater. Res. Bull.* **37** 605
- [4] Grebenschikov R G, Popova V F, Shirvinskaya A K 2003 *Glass Phys. Chem.* **29** 194
- [5] Yashima M, Ali R 2009 *Solid State Ionics* **180** 120
- [6] Wang Y X, Zhong W L, Wang C L, Zhang P L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 171 (in Chinese) [王渊旭, 钟维烈, 王春雷, 张沛霖 2002 物理学报 **51** 171]
- [7] Peng Y P, Wang Y X, Zhang L, Zhang P L, 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]
- [8] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 2717
- [9] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr* **220** 567
- [10] Marlo M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [11] Hou Q Y, Zhang Y, Chen Y, Shang J X, Gu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5381 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 陈粤, 尚家香, 谷景化 2008 物理学报 **57** 5381]
- [12] Gao W, Gong S L, Zhu J Q, Ma G J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027104 (in Chinese) [高巍, 巩水利, 朱嘉琦, 马国佳 2011 物理学报 **60** 027104]
- [13] Xin X G, Chen X, Zhou J J, Shi S Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028201 (in Chinese) [忻晓桂, 陈香, 周晶晶, 施思齐 2011 物理学报 **60** 028201]
- [14] Broyden C G 1970 *Inst. Math. Appl.* **6** 222
- [15] Fletcher R 1970 *J. Comput.* **13** 317
- [16] Goldfarb D 1970 *Math. Comput.* **24** 23
- [17] Shanno D E 1970 *Math. Comput.* **24** 647
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phy. Rev. B* **13** 5188
- [20] Shen J C 1992 *Semiconductor spectra and optical properties* (Beijing: Science Press) p76–94
- [21] Feng K C 2001 *Solid State Spectroscopy* (Hefei: University of Science and Technology of China) p71–75
- [22] Yang Y X, Zhong W L, Wang C L, Zhang P L 2001 *Phys. Letters A* **291** 338

Electronic structure and optical properties of 0.5NdAlO_3 - 0.5CaTiO_3 from first-principles calculation*

Yang Chun-Yan Zhang Rong[†] Zhang Li-Min Ke Xiang-Wei

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, Xi'an 710072, China)

(Received 10 June 2011; revised manuscript received 19 August 2011)

Abstract

The optimized crystal structure, energy band, density of states, and optical properties of 0.5NdAlO_3 - 0.5CaTiO_3 are calculated by the plane wave ultrasoft pseudopotential method based on the first-principles density functional theory. The optimized crystal parameters are in good agreement with the experimental ones and the errors are less than 1%. The calculated energy band results indicate that 0.5NdAlO_3 - 0.5CaTiO_3 has an indirect band gap of 0.52 eV. The energy band near Fermi level is determined by the density of states of Nd-4f, O-2p, Nd-4p, Al-3p, Ti-4d electrons. Moreover, the dielectric function, reflectivity and refractive index of 0.5NdAlO_3 - 0.5CaTiO_3 are also calculated.

Keywords: 0.5NdAlO_3 - 0.5CaTiO_3 , electronic structure, optical property, first principle

PACS: 77.84.-s, 31.15.A-, 78.20.Ci, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No: 51074129).

[†] E-mail: xbw101@nwpu.edu.cn