

第一性原理研究 BaTiO₃(001) 表面的电子结构

倪建刚[†] 刘 诺 杨果来 张 曦

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

(2007 年 11 月 4 日收到 2007 年 11 月 20 日收到修改稿)

在密度泛函理论的基础上,采用平面波赝势方法计算了立方相 BaTiO₃(001) 表面的电子结构. 结构优化表明最表层原子都向体内弛豫,且金属原子弛豫幅度最大,同时各层层间距变化呈交错分布. 对两种表面结构的总能计算发现 TiO₂ 表面稳定性比 BaO 表面弱,一方面是由于 TiO₂ 表面结构中存在 O-2p 表面态,使价带和导带中电子态向高能区域偏移. 另一方面, TiO₂ 表面附近 Ti—O 共价键存在强弱差异,有利于发生表面吸附. 而在 BaO 表面结构中,最表层 BaO 的存在消除了这种差异,因而其表面稳定性较强.

关键词: 第一性原理, 钛酸钡, 电子结构, 表面能

PACC: 7115H, 7320A

1. 引 言

近来,对钙钛矿结构及其特性的研究已越来越受到重视,特别是 BaTiO₃(BTO),由于其室温下呈现铁电性及适中的居里温度,被广泛应用于非挥发性存储器件. 尽管对其表面特性的研究已取得一定进展,但表面缺陷的存在使实验研究受到一定限制,目前主要通过低能电子衍射(LEED)^[1],光电子能谱仪(UPS, XPS)^[2]和扫描隧道显微镜(STM)^[3,4]等手段来观察其表面形态. 这些实验表明 BTO(001)表面要比(110)表面稳定,而对于(001)表面结构, TiO₂ 表面更稳定些.

在理论计算方面,对 BTO 的表面研究^[5-10]主要围绕原子弛豫及表面效应,像 Cohen^[5]用线性缀加平面波法(LAPW)计算四方相 BTO(001)和(111)表面对铁电性的作用; Padilla 和 Vanderbilt^[6]用平面波赝势方法讨论四方相 BTO 的(001)表面原子弛豫,指出 TiO₂ 表面对铁电性略有增强作用,同时 BaO 表面和 TiO₂ 表面的稳定性相当. 最近, Egilitis 等人^[7]基于杂化交换相关泛函计算了立方相 BTO(100)和(110)表面的原子弛豫,讨论泛函选择对表面弛豫的影响. 除此之外,在经验计算方面, Heifets 等人^[10]用半经验壳模型(shell model)计算了 BTO(100)和(110)表面的弛豫与极化特性,并与 SrTiO₃(STO)表面计算做比

较. 因此,就我们所知,目前尚缺少对立方相 BTO(001)表面稳定性的分析,而且多数理论计算表明 BaO 表面的稳定性略好,这与实验结果相矛盾. 为此,本文将通过第一性原理分析 BTO(001)表面的电子结构及其表面的稳定性差异.

2. 计算方法和模型

本文计算基于密度泛函理论(DFT)的 CASTEP 软件包^[11]. 其中电子与离子实的相互作用采用 Vanderbilt 超软赝势^[12], Ba, Ti 和 O 三种原子的价电子构型分别为 5s²5p⁶6s², 3s²3p⁶3d²4s² 和 2s²2p⁴, 各原子其他壳层的电子则当作芯电子处理. 电子间的相互作用采用局域密度近似(LDA)下的 CA-PZ 泛函^[13,14], 截断能取 340 eV, 布里渊区积分采用了 MP 方案^[15], k 点网格大小为 4 × 4 × 2. 结构优化的总收敛精度为 10⁻⁵ eV/atom, 原子受力则收敛至 0.02 eV/Å (1 Å = 0.1 nm). 表面模型各包含 7 层原子, 外加两个晶胞长度的真空层, 如图 1 所示, 其中 Slab1 为 BaO 表面, Slab2 为 TiO₂ 表面.

3. 结果与讨论

3.1. 体材料

BTO 的结晶学原胞为氧八面体结构, 属于典型

[†] E-mail: njg111_2008@yahoo.com.cn

的 ABO₃ 型钙钛矿晶体. 本文首先给出 BTO 体材料的计算是因为体材料计算的精度直接影响了后续表面的分析. 图 2 为体材料的计算模型, 其中原子层数与表面模型设置相同, 以保证体系单位晶胞的总能 (bulk energy) 符合表面能计算的精度需要^[16,17]. 体材料结构优化后的晶格常数 a 为 3.943 Å, 这与实验值 3.996 Å^[18] 的偏差在 2% 以内, 符合计算精度要求, 因此我们把 $a = 3.943$ Å 作为表面模型的理想晶格常数. 同时能带计算表明 BTO 体材料呈间接带隙, 其禁带宽度约为 1.804 eV, 与实验值 3.2 eV 偏差较大, 这是 LDA 计算固有的误差, 不影响本文结论.

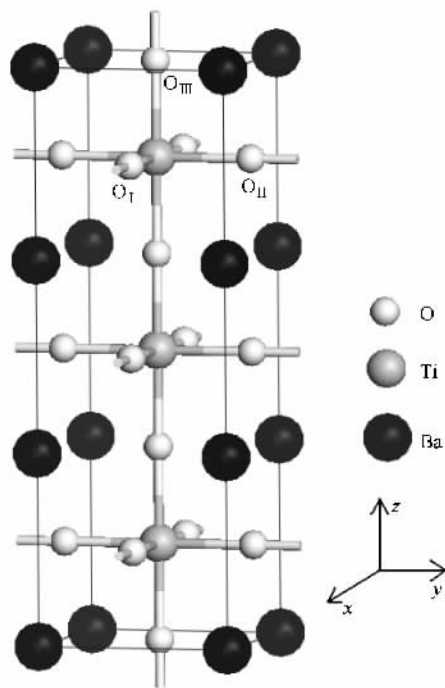


图 2 BaTiO₃ 体材料模型

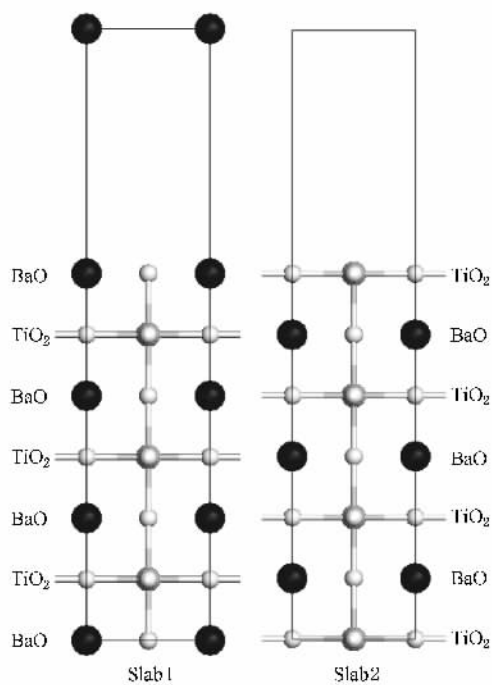


图 1 BaTiO₃(001) 表面结构

图 3 给出了 BTO 体材料各原子的分波态密度 (PDOS) 分布, 其中标明了与各原子轨道相对应的态密度峰. 因为 Ti-4s, Ti-3p, Ba-6s 这些轨道的电子态分布远离费米能级 E_F , 而且局域性很强, 因此不参与成键. 而在上价带部分, O-2p 轨道和 Ti-3d 轨道电子态在 -5 eV 到 -2 eV 的能量区间内 (见图 3 插图) 具有相似的态密度分布, 并且幅度差别不大, 呈现出较强的 O-2p 和 Ti-3d 轨道杂化, 因此 Ti-O 原子间以共价成键为主, 并且电子由 Ti 原子向 O 原子转移, 这也是 BTO 材料呈现铁电性的根源^[19,20]. 而导带部分则以 Ti-3d 轨道电子态贡献为主, O-2p 轨道贡献较弱.

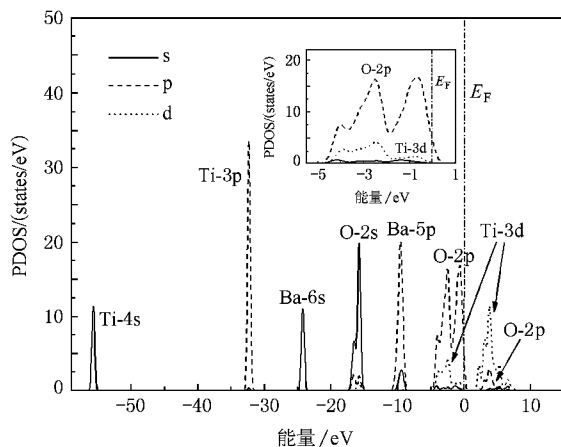


图 3 BaTiO₃ 体材料的分波态密度图

3.2. 表面结构

表面结构优化允许全部原子弛豫, 上表面四层原子的弛豫结果列于表 1, 其中负值表示原子相对理想位置 (弛豫前) 向体内弛豫, 正值则向外弛豫. Δx , Δy 和 Δz 分别为原子相对于理想位置沿 x , y 和 z 轴向的位移量, δz 则是 Δz 相对于晶格常数 a 的百分比. O_I 和 O_{II} 分别为同一层内沿 x 轴向和 y 轴向的 O 原子, O_{III} 则为沿 z 轴向的 O 原子 (参见图 2). 对于两种表面结构, 最表层原子都向体内弛豫, 其中

金属 Ba 原子与 Ti 原子弛豫幅度接近. 次表层原子则向外弛豫, 其中 Ba 原子弛豫幅度很大, 约为 Ti 原子的两倍. 越靠近中间层(第 4 层), 原子的弛豫幅度骤减, 因此中间部分近似为体区.

对任一表面结构, 相同序号层内金属原子的弛豫幅度都远大于该层的非金属原子, 这是因为 Ba, Ti 原子含大量电子, 而原子散射特性的强弱主要取决于原子内所有电子的散射强度之和^[21]. 因此, 金属 Ba, Ti 原子的散射特性要远强于非金属 O 原子, 这也使得 BTO 的表面形态在很大程度上取决于表面附近的金属原子.

表 2 列出了表征弛豫后表面形态的一些具体参

数, 其中 s 为褶皱参数, 定义为最表层非金属 O 原子相对于金属原子 Ba(或 Ti)的 z 轴向位移. 层间距 d_{mn} ($n = m + 1$) 的变化量 Δd_{mn} 表示弛豫后层间距与理想层间距(弛豫前)的变化量, 负值表示层间收缩. 由于同一层内金属原子的弛豫幅度要比非金属原子大, 我们用上下层金属原子 z 轴向位移的变化来表征层间距的变化. 由表 2 可知, 两种表面具有相似的弛豫行为, 即表面 1, 2 层层间距减小, 2, 3 层层间距增大, 呈现交错分布, 同时各层的偶极矩也交替排列, 最终使总极化强度仍保持为零, 因而该表面结构要比其他晶向的表面稳定得多. 同时, 我们的计算结果与文献 [6—8] 的结果符合较好.

表 1 BaTiO₃ 表面结构的原子弛豫

BaO 表面					TiO ₂ 表面				
层号	原子	$\Delta x(\Delta y)/\text{Å}$	$\Delta z/\text{Å}$	$\delta z/\%$	层号	原子	$\Delta x(\Delta y)/\text{Å}$	$\Delta z/\text{Å}$	$\delta z/\%$
1	Ba	0	-0.112	-2.838	1	Ti	0	-0.105	-2.660
	O _{III}	0	-0.022	-0.547		O _I	0	-0.013	-0.329
	Ti	0	0.047	1.199		O _{II}	0	-0.013	-0.329
2	O _I	0	0.027	0.687	2	Ba	0	0.097	2.453
	O _{II}	0	0.027	0.687		O _{III}	0	0.009	0.230
3	Ba	0	-0.017	-0.442	3	Ti	0	-0.014	-0.347
	O _{III}	0	0	0.005		O _I	0	-0.003	-0.066
	Ti	0	0	0.001		O _{II}	0	-0.003	-0.066
4	O _I	0	0	-0.021	4	Ba	0	0	0.003
	O _{II}	0	0	-0.022		O _{III}	0	0	0.002

表 2 BaTiO₃ 表面结构的弛豫参数

	BaO 表面			TiO ₂ 表面		
	$s/\text{Å}$	$\Delta d_{12}/\text{Å}$	$\Delta d_{23}/\text{Å}$	$s/\text{Å}$	$\Delta d_{12}/\text{Å}$	$\Delta d_{23}/\text{Å}$
本文结果	0.090	-0.159	0.065	0.092	-0.202	0.111
Padilla 等人的结果 ^[6]	0.055	-0.146	0.057	0.089	-0.205	0.081
Heifets 等人的结果 ^[7]	0.107	-0.198	0.071	0.071	-0.194	0.100
Xue 等人的结果 ^[8]	0.109	-0.241	0.066	0.127	-0.234	0.104

原子弛豫虽反映出表面形态, 但表面稳定性不能直观得出, 为此我们引入了巨热力学势 F (grand thermodynamic potential)^[22]

$$F(\text{Slab}) = [E_{\text{Slab}} - N_{\text{TiO}_2}(\mu_{\text{TiO}_2} + E_{\text{TiO}_2}) - N_{\text{BaO}}(\mu_{\text{BaO}} + E_{\text{BaO}})]/2, \quad (1)$$

其中 E_{Slab} , E_{BaO} 和 E_{TiO_2} 分别是该 Slab 的总能、每分子式 BaO 的总能和每分子式 TiO₂ 的总能. N 为该 Slab 中含 BaO 层或 TiO₂ 层的数目, 对于 BaO 表面结构,

有 $N_{\text{BaO}} = 4$, $N_{\text{TiO}_2} = 3$; TiO₂ 表面则 $N_{\text{TiO}_2} = 4$, $N_{\text{BaO}} = 3$. μ_{TiO_2} 和 μ_{BaO} 分别为 TiO₂ 和 BaO 的化学势. 当表面体系与体 BTO 处于平衡状态下, 化学势满足如下条件:

$$-E_f = \mu_{\text{TiO}_2} + \mu_{\text{BaO}}, \quad (2)$$

其中 E_f 为 BTO 体材料单位晶胞的形成能, 表示为

$$-E_f = E_{\text{Bulk}} - E_{\text{BaO}} - E_{\text{TiO}_2}, \quad (3)$$

其中 E_{Bulk} 为体材料单位晶胞的总能. 图 4 给出了两种表面结构的 F 与化学势 μ_{TiO_2} 的关系曲线, 显然在化学势 μ_{TiO_2} 的整个变化区间内, BaO 表面的 F 值都要低于 TiO₂ 表面, 因此 BaO 表面结构要比 TiO₂ 表面稳定.

基于巨热力学势, 我们又计算得到两种表面的平均表面能^[23]

$$E_{\text{sur}} = [F(\text{Slab1}) + F(\text{Slab2})]/2 \quad (4)$$

为 1.302 eV, 这与文献 6] 的 1.240 eV 和文献 7] 的 1.425 eV 相近.

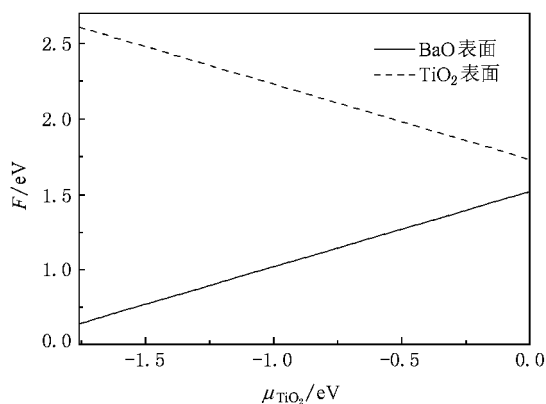


图 4 BaTiO₃ 表面结构的巨热力学势与化学势 μ_{TiO_2} 关系

为了探求这两种表面稳定性的差异, 我们首先对比两种表面结构弛豫前后的能带图, 如图 5 所示, 其中也给出了体材料的能带结构. 从 BaO 表面的能带结构来看, 禁带宽度仅从弛豫前的 1.81 eV 降到弛豫后的 1.76 eV, 与体材料的 1.78 eV 相近, 这直接表明 BaO 表面结构的原子弛豫对其特性的影响很弱, 因而其表面稳定性较强.

而对于 TiO₂ 表面结构, 价带顶 $M(0.5, 0.5, 0.5)$ 附近出现了较强的表面态. 需要注意的是, 价带顶的位置在图中仍对应能量值为零的点, 这是因为软件包在计算宽禁带半导体或绝缘体时, 把价带顶定义为费米能级 (0 K), 其他电子能级位置都是相对费米能级而言的, 这样处理的好处是便于对能带进行分析. 我们发现, 弛豫后 TiO₂ 表面结构的导带底 $\alpha(0, 0, 0)$ 略向禁带延伸, 最后禁带宽度仅为 0.75 eV, 远低于体材料值. 针对这种异常现象, 我们给出了 TiO₂ 表面结构的上表面四层原子的 PDOS 分布, 如图 6 所示.

弛豫前后 BaO 层 (第 2, 4 层) 的态密度分布基本保持不变, 而 TiO₂ 层 (第 1, 3 层) 则出现了较大的变

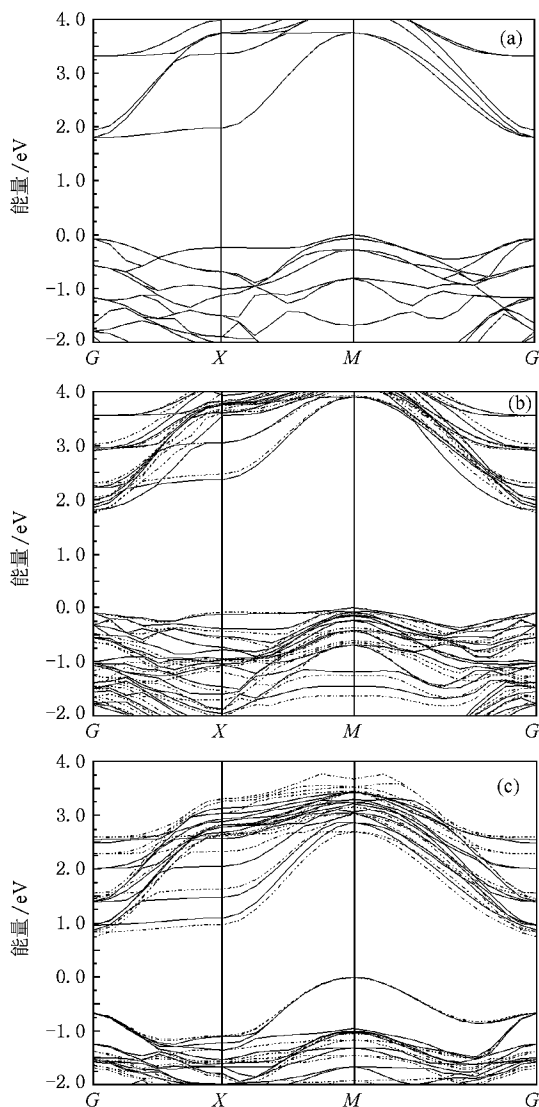


图 5 BaTiO₃ 表面结构能带图 (实线表示弛豫前, 点划线表示弛豫后) (a) 为体材料 (b) 为 BaO 表面 (c) 为 TiO₂ 表面

化, 最表层 (第 1 层) 尤为显著, 因此 TiO₂ 层的活性要强于 BaO 层. 此外, 最表层 TiO₂ 的价带 (以 O-2p 轨道贡献为主) 态密度在 -1.5 eV 附近出现极大峰, 明显高出价带其余部分, 而理想体 TiO₂ 层 (近似为弛豫前的第 3 层) 的价带态密度有两个较大的峰, 且幅值相近, 这表明表面态的存在使价带能量较低电子态向能量较高区域偏移, 最终形成单个极大峰. 与此同时, 在最表层的导带区域内 (从 1 eV 到 2 eV), Ti-3d 轨道电子态虽有少部分向禁带延伸, 但大部分也向着能量较高方向偏移. 基于以上两点, 价带和导带电子态向高能区域偏移的结果将使 TiO₂ 表面体系的电子更容易激发, 从而其稳定性被削弱.

另一方面, 表面附近区域的原子成键状态也影

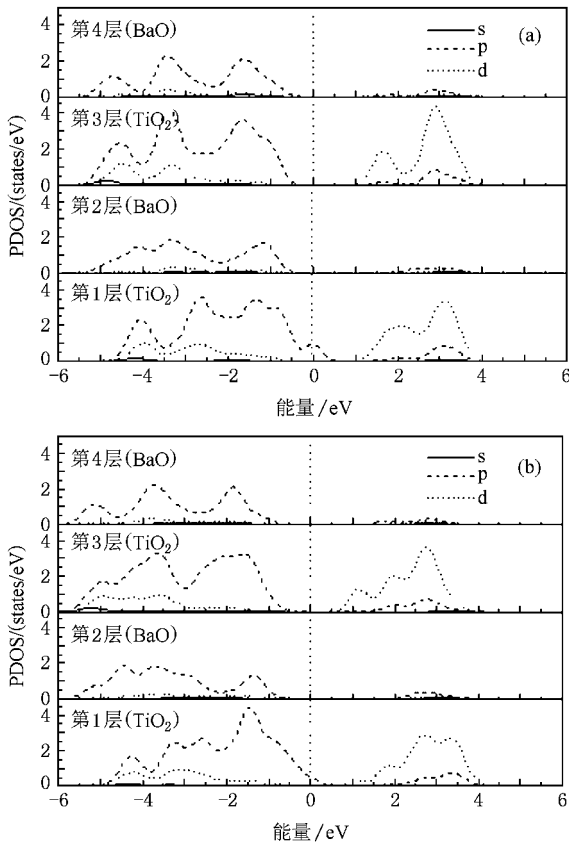


图 6 TiO₂ 表面 4 层 PDOS 分布 (a) 为弛豫前 (b) 为弛豫后

响着表面的稳定性,为此我们在图 7 中给出了 TiO₂ 表面附近区域的总电荷密度分布和差分电荷密度分布.从图 7(a)来看,0.86 e/Å³ 的电荷密度等值面(线)分布表明最表层 Ti 原子与次表层 O_{III} 原子间的作用要略强于最表层的 Ti—O_{II}(或 Ti—O_I)作用,但是考虑到弛豫后 Ti—O_{III} 键长比 Ti—O_{II}(或 Ti—O_I)键长短,原子间距变小,因此不能简单归结为共价成键作用.在这点上,差分电荷密度分布则直观地描述了表面区域电子重分布后各原子之间的成键状态,定义为空间某一点处,弛豫后该体系所有原子的电荷密度分布函数在该点的总和相对于弛豫前的变化量,即

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Slab2}} - \sum \rho_{\text{Atom}}, \quad (5)$$

其中 ρ_{Slab2} 为弛豫后 Slab2 体系的电荷密度分布函数, ρ_{Atom} 为某一原子在弛豫前的电荷密度分布函数,即 Ba, Ti 或 O 原子,求和号则为所有原子电荷密度分布函数之和.图 7(c)和(d)中,黑色区域表示该处电荷密度增加($\Delta\rho > 0$),白色区域为减少($\Delta\rho < 0$),零等值面(线)则表示该处电荷密度没有变化

($\Delta\rho = 0$).

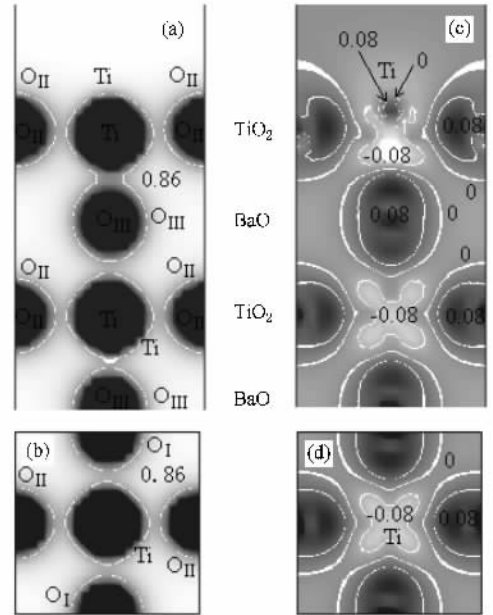


图 7 TiO₂ 表面结构的总电荷密度分布((a)(b))和差分电荷密度分布((c)(d))(a)(c)为过最表层 Ti 原子的侧视图 (b), (d)为最表层的俯视图 图中数值单位为 e/Å³)

首先,最表层 O_{II} 原子周围的零等值面(线)偏离球形,偏离幅度大于体内 O 原子(第 3 层),而且其周围 0.08 e/Å³ 的等值面(线)形状进一步表明最表层 Ti 原子与 O_{II} 原子之间有很强的共价作用.其次,次表层 O_{III} 原子周围的零等值面(线)在靠最表层 Ti 原子一侧近似球形,在 Ti, O_{III} 原子之间甚至出现了很强的亮点,即这个区域电荷密度骤减,这说明最表层 Ti 原子的电子向次表层 O_{III} 原子的转移很强,明显强于最表层 Ti, O_{II} 间的横向转移,因此 Ti, O_{III} 作用离子性成分较大,最终使 Ti 原子周围 -0.08 e/Å³ 的等值面(线)呈现上窄下宽的倒蝴蝶状.结合以上两点,最表层 Ti, O_{II} 原子间的共价作用要明显强于最表层 Ti 原子与次表层 O_{III} 原子间的共价作用,因为后者离子性作用较强.最后,第 3 层(TiO₂)由于其上覆盖着 BaO 层, Ti 原子与周围 O 原子的共价作用要均衡得多, -0.08 e/Å³ 的等值面(线)对称性增强,这与 BaO 表面结构中 Ti 原子周围的电荷分布类似.综合以上三个方面,我们认为以离子性成键为主的 BaO 表层(BaO 表面结构中)削弱了 Ti 原子在不同成键方向上共价键强弱的差异,而正是这种差异使得 TiO₂ 表面表现出很大的活性,能通过吸附作用趋于形成稳定结构,这也是 TiO₂ 表面适用于薄

膜生长、化学催化等的原因。

4. 结 论

本文通过第一性原理计算了立方相 BTO(001) 表面的电子结构,讨论了两种表面结构的稳定性差异.通过对能带及电荷密度分布的分析,TiO₂ 表面

稳定性较弱的原因在于:1)表面电子态的存在使价带和导带电子态向高能区域偏移,致使表面结构中电子易于激发;2)表面附近 Ti-O_{II} 原子间的横向共价作用要强于 Ti-O_{III} 之间的纵向共价作用,这种差异使得 TiO₂ 表面能通过表面吸附等方式趋于稳定.在 BaO 表面结构中,BaO 表层恰好消除了这种差异,因而其表面稳定性较强.

- [1] Courths R 1980 *Phys. Status Solidi B* **100** 135
- [2] Cord B , Courths R 1985 *Surf. Sci.* **152/153** 1141
- [3] Shimizu T , Bando H , Aiura Y , Haruyama Y , Oka K , Nishihara Y 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L1305
- [4] Bando H , Shimizu T , Aiura Y , Haruyama Y , Oka K , Nishihara Y 1996 *J. Vac. Sci. Tech. B* **14** 1060
- [5] Cohen R E 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1393
- [6] Padilla J , Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1625
- [7] Eglitis R I , Borstel G , Heifets E , Piskunov S , Kotomin E 2006 *J. Electroceram* **16** 289
- [8] Xue X Y , Wang C L , Zhong W L 2004 *Surf. Sci.* **550** 73
- [9] Cai M Q , Zhang Y J , Yin Z , Zhang M S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075406
- [10] Heifets E , Kotomin E A , Maier J 2000 *Surf. Sci.* **462** 19
- [11] Segal M D , Lindan P J D , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. : Cond. Matt.* **14** 2717
- [12] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [13] Ceperley D M , Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [14] Perdew J P , Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [15] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] Boettger J C 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16798
- [17] Fiorentini V , Methfessel M 1996 *J. Phys. : Cond. Matt.* **8** 6525
- [18] Wemple S H 1970 *Phys. Rev. B* **2** 2679
- [19] Cohen R E , Krakauer H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6416
- [20] 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]
- [21] Fang J X , Lu D 1980 *Solid State Physics* (1st ed.)(Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers) p57 (in Chinese) [方俊鑫、陆栋 1980 固体物理学(第一版)(上海 :上海科学技术出版社)第 57 页]
- [22] Qian G X , Martin R M , Chadi D J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 7649
- [23] Wang Y X , Arai M , Sasaki T , Wang C L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035411

First-principle study on electronic structure of $\text{BaTiO}_3(001)$ surfaces

Ni Jian-Gang[†] Liu Nuo Yang Guo-Lai Zhang Xi

(*College of Microelectronics and Solid-state Electronics , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China*)

(Received 4 November 2007 ; revised manuscript received 20 November 2007)

Abstract

Electronic structures of the (001) surface of cubic phase barium titanate have been calculated by using plane-wave pseudopotential method within the density functional theory. Geometry optimization indicates that the largest atomic relaxation occurs to metal atoms in surface layers where all atoms are displaced inward, and the interlayer distances vary alternately. Total energy calculation shows that the TiO_2 -terminated surface is unstable compared with that with BaO termination. One reason is that surface state of O-2p orbital observed in band structure of TiO_2 termination helps the electron state shift towards higher energy region in both valence band and conduction band. Redistribution of electrons near surface region in TiO_2 termination also provides evidence that intensity of covalent bonding between Ti and O atoms differs and hence TiO_2 termination is more suitable for surface adsorption. In contrast, such difference was eliminated in BaO termination, accounting for its superiority in surface stability.

Keywords : first principle , barium titanate , electronic structure , surface energy

PACC : 7115H , 7320A

[†] E-mail : njg111_2008@yahoo.com.cn