

Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 电子结构 和光学性质的第一性原理研究*

孔祥兰¹⁾ 侯芹英²⁾ 苏希玉^{1)†} 齐延华¹⁾ 支晓芬¹⁾

1) 曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

2) 曲阜师范大学图书馆, 曲阜 273165)

(2008 年 8 月 22 日收到, 2008 年 11 月 29 日收到修改稿)

利用第一性原理研究了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 的能带结构和光学性质. 结果表明, 导带和价带都来源于钛原子 3d 轨道和氧原子 2p 轨道的杂化. 导带主要由钛原子的 3d 轨道贡献, 价带主要由氧原子的 2p 轨道贡献. 吸收系数为 10⁵ cm⁻¹ 量级, 且吸收主要集中在低能区. 折射率为 $n(0) = 2.1$, 结果与实验符合.

关键词: 第一性原理, 能带结构, 光学性质

PACC: 7115A, 7865M

1. 引 言

随着科学技术的发展, 各种新型功能材料在电子技术、激光技术和信息技术等领域得到了广泛应用. 铁电晶体光学器件因其特殊重要性而成为热门研究领域. 20 世纪 90 年代人们就研究了铁电体 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 形成的固溶体^[1-4], 其性能优于单一铁电材料. 固溶体 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 集 BaTiO₃ 的高介电常数和 SrTiO₃ 的结构稳定性于一身, 具有高介电常数、低漏电流密度、介电可调、热稳定性和高频性能好等优点, 可用于动态随机存取存储器 (DRAMs)、集成微波器件等领域. 早期对固溶体的研究多集中在实验方面, 近年来相关的理论研究也受到了人们的重视^[5-8]. 薛卫东等^[9] 计算了不同 Ba/Sr 摩尔比 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 系统的总能量, 确定了 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 的精细结构; 王渊旭^[10] 研究了立方相 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (BST) 的结构稳定性问题; Piskunov 等^[11] 研究了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 的电子结构. 本文中, 我们用第一性原理方法研究了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 系统的电子结构和光学性质, 给出了系统的能带、电子态密度、介电函数、光学吸收谱和反射谱, 结果与实验符合.

2. 计算方法和模型

我们的计算基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 修正方法^[12], 利用了美国 Accelrys 公司 Material Studios 4.1 软件中的量子力学模块 Castep 程序包. 在计算中, 不考虑自旋影响; 采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential, USP) 来近似描述价电子与离子实之间的相互作用; 平面波截断能 E_{cut} 取为 340 eV; 布里渊区 K 点选择为 $6 \times 6 \times 3$; 交换相干函数用 GGA/PW91^[12] 进行处理, 自洽精度为 2.0×10^{-6} eV/atom.

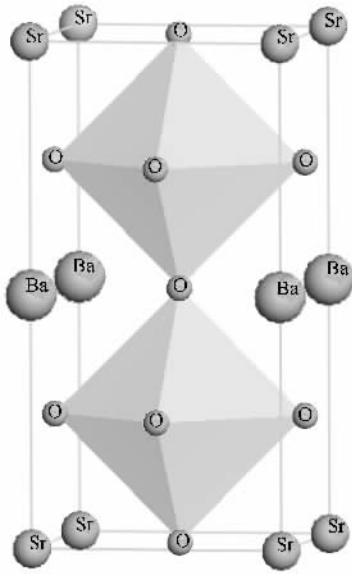
将一个 BaTiO₃ (BTO) 晶胞与一个 SrTiO₃ (STO) 晶胞沿 [001] 方向叠加构建成超晶胞 BaSrTi₂O₆ (BST), 如图 1 所示. 计算中 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 的晶格常数采用 X 射线衍射实验结果 $a = 3.930 \text{ \AA}$ ^[2, 13, 14]. 为得到能量最低的晶格结构, 采用 BFGS 算法进行几何优化.

3. 结果与讨论

经过几何优化后 BaTiO₃, SrTiO₃ 和 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃

* 国家自然科学基金 (批准号: 10775088) 和山东省理论物理重点学科资助的课题.

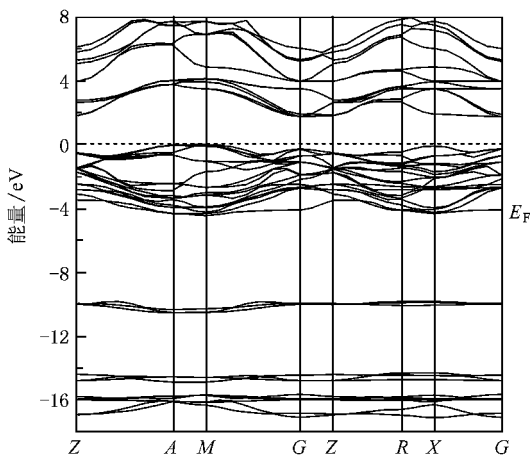
† 通讯联系人. E-mail: xiyusu@sina.com

图 1 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 超晶胞

的晶格常数分别为 4.016, 3.931 和 3.975 Å, 实验值分别为 3.996, 3.905 和 3.930 Å, 相对误差分别为 0.55%, 0.28% 和 1.15%, 都与实验值接近, 相对误差不超过 2%, 这说明我们的计算方法是合理的.

3.1. 能带结构和态密度

在结构优化的基础上, 我们计算了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的能带结构和态密度, 结果分别示于图 2 和图 3.

图 2 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的能带结构图

从图 2 中可看出, 价带顶出现在 M 点, 导带底出现在 G 点, 属于间接带隙. 带隙宽度为 1.77 eV, 比实验值^[15, 16]偏小, 这是用密度泛函理论的广义梯度近似计算半导体或绝缘体的能带时不可避免的系

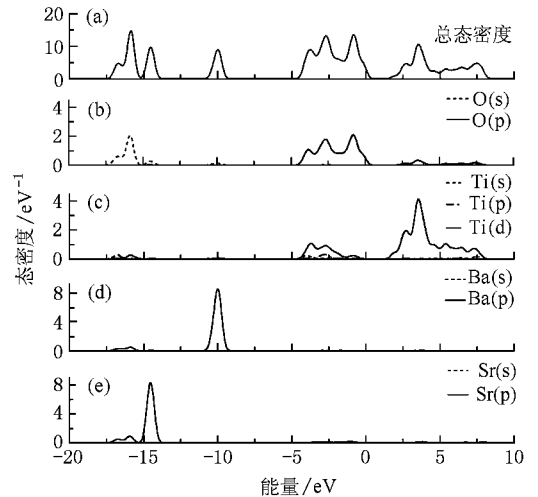


图 3 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的总态密度和分态密度图 (a) 总态密度, (b) O 原子态密度 (c) Ti 原子态密度 (d) Ba 原子态密度 (e) Sr 原子态密度

统误差 (可以用剪刀近似进行修正). 由图 3 可知, 导带和价带都来源于 Ti 原子 3d 轨道和 O 原子 2p 轨道的杂化. 导带主要由 Ti 原子的 3d 轨道贡献, 价带主要由 O 原子的 2p 轨道贡献. 低能区的三个较窄的能带则分别是由 Ba 原子的 5p 轨道、Sr 原子的 4p 轨道和 O 原子的 2s 轨道贡献的. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系统的键布居情况示于表 1, 从中可以看出, Ti 原子与 O 原子之间形成共价键, Ba 原子与 O 原子以及 Sr 原子与 O 原子之间形成离子键, 这与文献 [11] 的结论一致.

表 1 键长变化对 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 电子云重叠布局的影响

键	电子云重叠布局数	键长/Å
$\text{O}_1\text{-Ti}$	0.52	1.946
$\text{O}_2\text{-Ti}$	0.32	2.028
$\text{O}_a, \text{O}_b\text{-Ti}$	0.91	1.987
$\text{O}_1\text{-Sr}$	-0.14	2.810
$\text{O}_a, \text{O}_b\text{-Sr}$	-0.29	2.762
$\text{O}_2\text{-Ba}$	-1.64	2.810
$\text{O}_a, \text{O}_b\text{-Ba}$	-0.60	2.855

注: O_1, O_2 是分布在 c 轴的氧原子, O_a, O_b 是分布在 a 轴和 b 轴上的氧原子

3.2. 光学性质

带隙采用实验结果, 我们计算了 BTO 和 STO 系统的介电函数, 结果示于图 4, 理论结果与实验结果^[17]符合得很好.

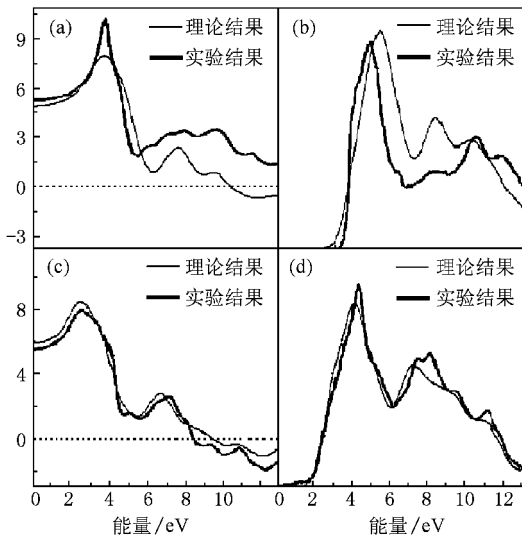


图 4 BaTiO_3 和 SrTiO_3 的介电函数实部图 (a) (c) 和虚部图 (b), (d)

对于 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系统,为消除计算方法本身带来的系统误差,带隙需作剪刀近似,修正后的带隙取实验结果 3.2 eV ^[15,16],由此,我们计算了系统的介电函数.如图 5 所示 (a) 和 (b) 分别是介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 随能量的变化关系.介电函数的虚部有四个比较明显的峰,按能量从低到高分别位于 $5.4, 8.7, 20.9$ 和 23.5 eV 处,第一个峰高而尖锐.事实上,第一、第二两个峰主要是由价带 O 2p 态与导带 Ti 3d 态间的跃迁电子产生,第三、第四两个峰主要是由 Ba 5p 态、Sr 4p 态、O 2s 态与导带 Ti 3d 态间的跃迁产生.

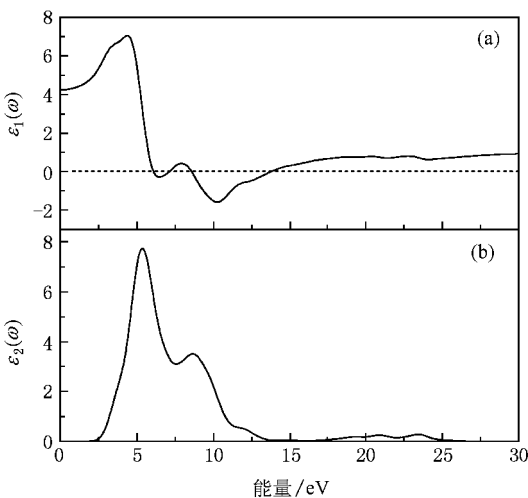


图 5 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的介电函数实部 (a) 和虚部 (b)

图 6 给出了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的吸收系数 $I(\omega)$ 、消光系数 $k(\omega)$ 、折射系数 $n(\omega)$ 、反射系数 $R(\omega)$ 和能量损耗 $L(\omega)$ 与光子能量的关系.对于吸收谱,我们仅考虑晶体的本征吸收,忽略对吸收影响较小的激子吸收^[18].从图中可以看出,吸收系数的数量级达 10^5 cm^{-1} ,且吸收主要集中在低能区,在 高能区 ($\geq 10 \text{ eV}$) 吸收很少,这与文献 [19] 的结论一致.反射谱和吸收谱的峰值位置与 $\epsilon_2(\omega)$ 的峰值位置相对应.从系统的能带结构可以看出,可发生许多直接的或间接的能级跃迁,它们对同一峰值都有贡献,而不是由某一单一的跃迁产生的.

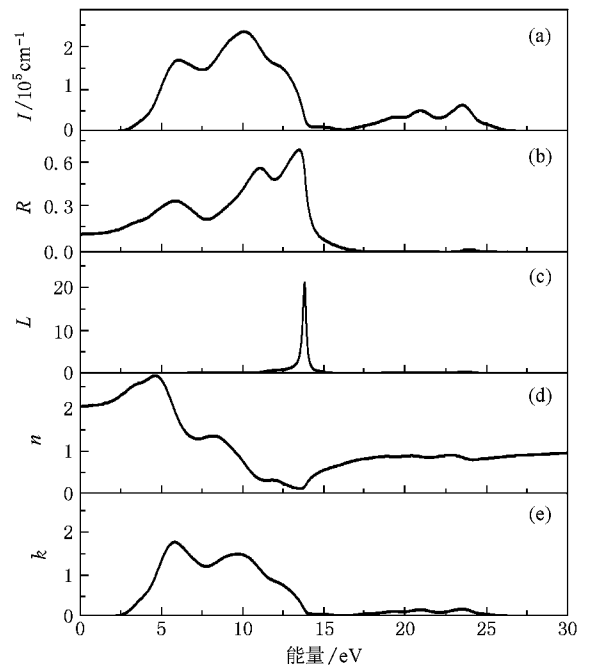


图 6 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的 (a) 吸收系数 I (b) 反射系数 R (c) 能量损耗 L (d) 折射系数 n (e) 消光系数 k 与光子能量关系

图 6 (c) 描述了快电子经过晶体的能量损失谱 $L(\omega)$,其特征峰与等离子体振荡有关,此时 $\epsilon_1(\omega) = 0$,即在 13.8 eV 处,能量损耗最大,反射系数 $R(\omega)$ 急剧下降,这与电子由 Ba 5p 态、Sr 4p 态和 O 2s 态向导带的跃迁有关.折射系数和消光系数的最大值分别为 2.75 和 1.75 . $\omega = 0$ 时,折射率 $n(0) = 2.1$,与实验^[20]符合.

4. 结 论

本文利用第一性原理研究了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的能带结构和光学性质,结果表明,导带和价带都来源于

Ti 原子 3d 轨道和 O 原子 2p 轨道的杂化. 导带主要由 Ti 原子的 3d 轨道贡献, 价带主要由 O 原子的 2p 轨道贡献. Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 的带隙是间接带隙, 修正后的带隙宽度为 3.2 eV. 介电函数虚部在 5.4, 8.7,

20.9 和 23.5 eV 处出现明显峰值, 在 5.4 eV 处的峰高而尖锐, 吸收系数的数量级达 10⁵ cm⁻¹, 且主要集中在低能区. 能量损耗最大值出现在 13.8 eV 处. 折射率 $n(0) = 2.1$, 与实验符合.

- [1] Zhou L, Vilarinho P M, Baptista J L 1999 *J. Euro. Ceram. Soc.* **19** 2015
- [2] Kuo S Y, Liao W Y, Hsieh W F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 224103
- [3] Adikary S U, Chan H L 2003 *Thin Solid Films* **424** 70
- [4] Thakur O P, Prakash C, Agrawal D K 2002 *Mater. Lett.* **56** 970
- [5] Zhu Z Y, Wang B, Zheng Y, Wang H, Li Q K, Li C L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5986 (in Chinese) [朱振业、王彪、郑跃、王海、李青坤、李晨亮 2007 物理学报 **56** 5986]
- [6] Mo S D, Ching W Y, Chisholm M F, Duscher G 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2416
- [7] Garima G, Tashi N, Sushil A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 052101
- [8] Wang Y X, Wang C L, Yuan M, Zhao M L, Zhong W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3141 (in Chinese) [王渊旭、王春雷、袁敏、赵明磊、钟维烈 2004 物理学报 **53** 3141]
- [9] Xue W D, Li Y R, Yang C 2005 *Chin. J. Chem. Phys.* **18** 2 (in Chinese) [薛卫东、李言荣、杨春 2005 化学物理学报 **18** 2]
- [10] Yuan X W 2005 *Solid State Commun.* **135** 290
- [11] Piskunov S, Kotomin E A, Fuks D, Dorfman S 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **118** 15
- [12] Perdeu J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [13] Freire J D, Katiyar R S 1988 *Phys. Rev. B* **37** 2074
- [14] Shigetani H, Kobayashi K, Fujimoto M, Sugimura W, Matsui Y, Tanaka J 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 693
- [15] Tian H Y, Luo W G, Pu X H, Qiu P S, He X Y, Ding A L 2001 *Solid State Commun.* **117** 315
- [16] Panda B, Dhar A, Nigan G D, Bhattacharya D, Ray S K 1998 *Thin Solid Films* **332** 46
- [17] Bauerle D 1978 *Z. Phys.* **B 29** 179
- [18] Persson C, Ahuja R, Ferreira da Silva A, Johansson B 2001 *J. Cryst. Growth* **231** 407
- [19] Hu Y T, Helen L W C, Chung L C, Kwangsoo N 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **103** 246
- [20] Tcheliabou F, Ryu H S, Hong C K, Park W S, Baik S 1997 *Thin Solid Films* **305** 30

First-principles study of the electronic structure and optical properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃^{*}

Kong Xiang-Lan¹⁾ Hou Qin-Ying²⁾ Su Xi-Yu^{1)†} Qi Yan-Hua¹⁾ Zhi Xiao-Fen¹⁾

1) *College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China*

2) *Library of Qufu Normal University, Qufu 273165, China*

(Received 22 August 2008 ; revised manuscript received 29 November 2008)

Abstract

The band structure and the optical properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ are studied by the first principles method. The results show that the conduction band and the valence band are derived from the hybridization between titanium 3d orbitals and oxygen 2p orbitals. In the conduction band, titanium 3d orbitals play a primary role, while in the valence band, oxygen 2p orbitals play a primary role. The absorption coefficient is as large as 10⁵ cm⁻¹, and the absorption is mainly localised in the low energy region. The refractive index $n(0)$ equals 2.1. Our results are in good agreement with the experimental results.

Keywords : first principles, band structure, optical properties

PACC : 7115A, 7865M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10775088) and the Key Program of Theoretical Physics of Shandong Province, China.

† Corresponding author. E-mail: xiyusu@sina.com