

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 电子结构第一性原理计算及光学性能研究

沈杰 魏宾 周静 Shen Shirley Zhiqi 薛广杰 刘韩星 陈文

First-principle study of electronic structure and optical properties of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃

Shen Jie Wei Bin Zhou Jing Shen Shirley Zhiqi Xue Guang-Jie Liu Han-Xing Chen Wen

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 217801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于介质环形柱结构的二维光子晶体中 Dirac 点的实现

[Photonic Dirac point realized in two dimensional annular photonic crystals](#)

物理学报.2015, 64(14): 147802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147802>

基于磁/电介质混合型基体的宽带超材料吸波体的设计与制备

[Design and fabrication of a broadband metamaterial absorber based on a dielectric and magnetic hybrid substrate](#)

物理学报.2015, 64(7): 077801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077801>

硅太阳能电池的调制载流子红外辐射动态响应与参数分析

[Infrared radiation dynamic response and parametric analysis for silicon solar cell using photocarrier radiometry](#)

物理学报.2014, 63(22): 227801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227801>

基于圆台结构的超宽带极化不敏感太赫兹吸收器

[A polarization-independent and ultra-broadband terahertz metamaterial absorber studied based on circular-truncated cone structure](#)

物理学报.2013, 62(23): 237801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237801>

基于电谐振单元的超介质吸波材料及矩形波导匹配终端应用研究

[Research of metamaterial absorbers and their rectangular waveguide matching terminal applications based on the electric resonators](#)

物理学报.2013, 62(8): 087801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087801>

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 电子结构第一性原理计算及光学性能研究*

沈杰¹⁾²⁾ 魏宾²⁾ 周静¹⁾²⁾ Shen Shirley Zhiqi³⁾ 薛广杰²⁾
刘韩星¹⁾²⁾ 陈文^{1)2)†}

1) (武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

3) (CSIRO Materials Science and Engineering, Highett, VIC 3190, Australia)

(2015年6月15日收到; 2015年7月22日收到修改稿)

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BMN) 复合钙钛矿陶瓷具有高介电常数和高品质因子等介电性能, 预示了其在光学领域的应用前景. 本文采用第一性原理方法计算了BMN的电子结构, 对其本征光学性能进行分析和预测. 对固相合成六方相BMN的XRD测试结果进行Rietveld精修(加权方差因子 $R_{wp} = 6.73\%$, 方差因子 $R_p = 5.05\%$), 在此基础上建立晶体结构模型并对其进行几何优化. 运用基于密度泛函理论(DFT)的平面波赝势方法, 对六方相BMN晶体模型的能带、态密度和光学性质进行理论计算. 结果表明BMN的能带结构为间接带隙, 禁带宽度 $E_g = 2.728$ eV. Mg-O和Ba-O以离子键结合为主, Nb-O以共价键结合为主, 费米面附近的能带主要由O-2p和Nb-4d态电子占据, 形成了d-p轨道杂化. 修正带隙后, 计算了BMN沿[100]和[001]方向上的复介电函数、吸收系数和反射率等光学性质. 结果表明, BMN近乎光学各向同性, 在可见光区, 其本征透过率为 $77\% < T < 83\%$, 折射率为 $1.91 < n < 2.14$, 并伴随一定的色散现象. 实验测试结果与理论计算结果相吻合.

关键词: Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, 电子结构, 光学性能, 第一性原理

PACS: 78.20.Ci, 71.15.Mb, 61.50.-f

DOI: 10.7498/aps.64.217801

1 引言

透明陶瓷因具有特殊功能和先进陶瓷固有的一些特性, 在光学窗口、激光和光电开关等领域得到了广泛的应用, 例如Al₂O₃^[1], MgAl₂O₄^[2], Y₂O₃^[3], Yb:Sc₂O₃^[4]和PLZT^[5]等. 然而, 为了满足如光学信息存储的镜头和平面光波导组件等光功能元件小型化的需求, 对更高折射率光学材料的探索依然是研究的热点.

1:2B位有序六方相BMN复合钙钛矿陶瓷以其高介电常数和高品质因子等优异性能, 长期作为微波介质材料被广泛研究^[6-8]. 其卓越的介电性能预示了在光学领域的应用前景^[9], 近年, Tanaka等^[10-12]制备出B位掺杂M⁴⁺ (M = Ti, Sn, Zr和Hf)的Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃(BMT)基透明陶瓷, 透过率为66% ($\lambda = 580$ nm), 折射率为2.09 ($\lambda = 1600$ nm), 高于光学玻璃和常用透明陶瓷材料的折射率(如表1所列), 可提高光学元件(透镜)的成像质量.

* 国家自然科学基金(批准号: 51202174, 51102191)、湖北省科技计划项目(批准号: 2014CFB854)和武汉市科学技术计划项目(批准号: 2013010501010137)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenw@whut.edu.cn

表1 玻璃和常用透明陶瓷材料的折射率^[13]

Table 1. The refractive index of glass and common transparent ceramics^[13].

材料	玻璃	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Y ₂ O ₃	YAG	ZrO ₂
折射率 (<i>n</i>)	1.48—1.91	1.76	1.71	1.78—1.79	1.88	1.98—2.20

近期,本课题组采用固相法制备出了B位掺杂BMN透明陶瓷^[14],并对其微观结构对光学性能的影响进行了讨论.所获透明陶瓷在可见光范围内(波长范围为770 nm > λ > 350 nm,对应的光子能量范围为1.61 eV < E < 3.54 eV),透过率可达53%;在400 nm < λ < 1000 nm的波长范围内,其折射率为2.09—2.22,光学性能优异. BMN兼具有序六方(*P3m1*)和无序立方(*Pm3m*)两种结构形式. B位离子掺杂可以使其结构由六方(*P3m1*)转变为立方(*Pm3m*). 实验研究中还发现透过率的色散现象,但对其光学性能的本质缺乏理论上的探讨.

第一性原理计算方法能够克服实验因素的影响,从本质上分析、解释这些实验现象和结果^[15-17]. 对于BMN体系,以往的材料计算研究工作多从介电性能角度展开. Takahashi运用第一性原理方法确定了其相稳态为*P3m1*对称性的1:2 B位有序结构^[18]; Dai等分析和讨论了1:2有序的Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BZN)和BMN的电子结构、介电常数和介电损耗,发现Zn的外层3d电子是BZN和BMN电子结构和声子结构差异的根本原因^[19]; Diao等计算和分析了BMN的红外光谱和拉曼光谱,确定了E_u⁽¹⁾和A_{2u}⁽²⁾模式对介电常数和介电损耗具有最大贡献^[20],而从电子能级层次对BMN光学性质的基础研究尚未涉及.

本文根据实验测试结果设计了六方相BMN的结构模型,采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法,计算了它的能带结构和电子结构,分析和探讨其本征光学性能的本质,预测了折射率和透过率等性能,实验测试结果与理论计算结果相吻合.

2 实验和计算方法

2.1 实验

以BaCO₃(AR), MgO(AR)和Nb₂O₅(AR)为原料,采用传统固相烧结法制备了BMN陶瓷样品. 球磨24 h后,在1300 °C下预烧并保温4 h;再

将预烧粉以相同方式球磨12 h、干燥;在200 MPa下冷等静压成型;然后在1600 °C氧气氛下保温24 h烧结成瓷;磨片、抛光. 抛光后研磨成粉末样品,采用X射线衍射仪(XRD, Philips X'Pert Pro, 荷兰)进行相组成和晶体结构测试. 测试条件为室温: T = 294 K,工作电压: 40 kV,工作电流: 40 mA,辐射源: Cu Kα,扫描范围: 10° ≤ 2θ ≤ 125°,扫描步长: 0.0084°,每步采集时间: 19.68 s.

使用UV-2550型紫外可见分光光度计(岛津,日本)进行BMN紫外-可见光吸收谱(Ultraviolet-Visible, UV-Vis)测试. 测试范围: 200 nm < λ < 800 nm,谱常宽度: 0.1/0.2/0.5/1/2/5 mm,分辨率最小为0.1 nm,杂散光小于0.0003%.

2.2 建模与计算

本文运用Materials Studio(MS)中的Reflex Plus模块^[21]对BMN的XRD数据进行Rietveld全谱拟合,材料计算采用CASTEP软件包完成^[22]. 计算中采用交换关联能为局域密度近似(LDA),平面波截断能(*E_{cut}*)选用700 eV,布里渊区采用Monkhorst-Pack法, K点网格设置为4 × 4 × 4. 几何优化采取BFGS算法,共设置四个优化参数:原子间的相互作用力的收敛标准设为0.01 eV/Å;单原子能量的收敛标准设为10⁻⁸ eV/atom;晶体内应力的收敛标准设为0.001 GPa;原子最大位移收敛标准设为5 × 10⁻⁵ Å. 计算中所选用的赝势为80. otfg^[23],其相关参数列于表2中.

表2 计算中所采用的80. otfg赝势的相关参数

Table 2. The related parameters of 80. otfg pseudo-potential used in the calculation.

原子	价态设置	r _c /Bohr	q _c /√Ryd
O	2s ² , 2p ⁴	1.1, 1.1	7.0, 7.0
Mg	2s ² , 2p ⁶ , 3s ²	1.8, 1.8, 1.8	6.5, 6.5, 6.5
Nb	4s ² , 4p ⁶ , 5s ¹ , 4d ⁴	1.6, 1.6, 1.6, 1.6	6.0, 6.0, 6.0
Ba	5s ² , 5p ⁶ , 6s ²	2.0, 2.0, 2.0	5.5, 5.5, 5.5

在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数由光的复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述. 晶体介电常数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以通过计算电子在占据轨道和非占据轨道之间的跃迁得到 [24,25]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{\varepsilon_0} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \sum_{V,C} \left\{ \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \times |\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_C(\mathbf{K}) - E_V(\mathbf{K}) - \hbar\omega] \right\}, \quad (1)$$

其中 C 和 V 分别表示导带和价带, BZ 为第一 Brillouin 区, K 为倒格矢, $|\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{CV}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E_C(K)$ 和 $E_V(K)$ 分别为导带和价带上的本征能级, ω 为角频率. (1) 式表明固体的宏观光学常数与其微观能带结构、跃迁矩阵元和态密度相关. 因此, 由能带结构, 根据直接跃迁概率的定义和 Kramers-Kroning 色散关系即可对固体的介电常数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 和损失函数 $L(\omega)$ 进行计算:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$a(\omega) = (\sqrt{2}) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (5)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (6)$$

基于上述理论基础, 便可对 BMN 的电子结构和光学性质进行分析和讨论.

3 计算结果和讨论

3.1 晶体结构表征

图 1 (a) 为 BMN 粉末的 XRD 测试图谱. 定量相分析 (QPA) 结果表明六方相所占质量分数为: 99.999%, 立方相: 0.001%, 制备的 BMN 为 1:2 有序的六方相结构. 故选择以 (ICSD No. 95497) [26] 卡片上的结构模型为基础, 对 BMN 的 XRD 数据进行 Rietveld 全谱拟合, 结果如图 1 (b) 和表 3 所示.

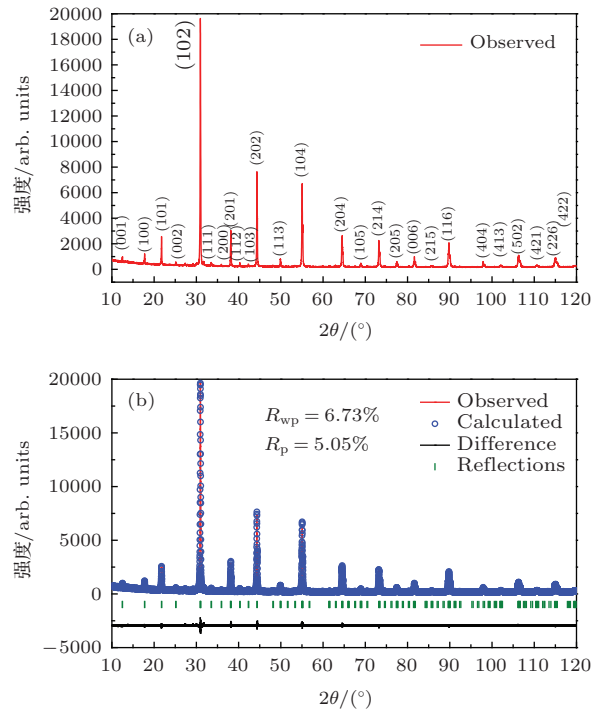


图 1 (网刊彩色) BMN 粉末的测试和拟合结果 (a) BMN 的 XRD 图谱; (b) Rietveld 全谱拟合结果
Fig. 1. (color online) The testing and refinement results of BMN powder: (a) The XRD pattern of BMN; (b) the results of Rietveld refinement.

表 3 BMN 的 XRD 数据 Rietveld 全谱拟合晶体结构参数

Table 3. The crystal structure data of BMN derived from Rietveld refinement of XRD data.

模型、晶系 及方差因子	原子	等效点位置	坐标			占有率
			X	Y	Z	
BMN	Ba ¹	1a	0.000000	0.000000	0.000000	0.968849
$P\bar{3}m1$	Ba ²	2d	0.333333	0.666667	0.666588	0.974617
$a = 5.77537 \text{ \AA}$	Mg	1b	0.000000	0.000000	0.500000	0.833716
$c = 7.08803 \text{ \AA}$	Nb	2d	0.333333	0.666667	0.177310	0.965492
$R_{wp} = 6.73\%$	O ¹	3e	0.500000	0.000000	0.000000	1.000000
$R_p = 5.05\%$	O ²	6i	0.662674	0.831337	0.331815	0.878041

可以看出, 处于Mg和O²的位置占有率均小于0.9, 这表明制备BMN时可能存在少量的Mg挥发和O²空位, 相对于O²位置, O¹的占有率为1, 不存在O挥发. 说明P $\bar{3}m1$ 空间群的BMN在O²原子的位置具有较高的自由度, 对O的束缚力较弱. 拟合加权方差因子 $R_{wp} = 6.73\%$, 方差因子 $R_p = 5.05\%$, 说明XRD精修结果与标准库数据(ICSD No. 95497)吻合较好. 对拟合的BMN结构进行几何优化, 其结果列于表4. 结构模型如图2所示. 可以看出, 几何优化后得到的理论晶胞参数与实验值非常接近, 误差在0.36%—0.43%, 说明所采用的计算方法和理论模型合理.

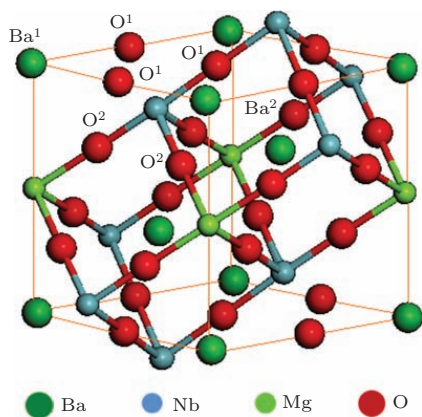


图2 (网刊彩色) BMN的钙钛矿晶体结构

Fig. 2. (color online) The crystal structure of perovskite BMN.

表4 BMN 六方相结构优化后的晶胞参数

Table 4. The optimized lattice constant of hexagonal BMN.

参数	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$
实验	5.77537	7.08803	90	120
计算	5.79628	7.11884	90	120
误差	0.36%	0.43%	0	0

3.2 电子结构

图3所示为计算得到的BMN能带结构, 将费米能级放在价带顶处理. BMN在价带的A点到导带的G点表现出间接带隙性质, 禁带宽度 $E_g = 2.728 \text{ eV}$ ^[27], 且只比G点的直接带隙值低0.065 eV. 这表明在BMN中发生带间跃迁时, 由于声子参与而损失的能量较少, 光子能量利用率较高.

图4给出了BMN的总态密度和分态密度图. 可以看出, 价带中下价带(-17.24—-14.32 eV)部

分的能带主要由O-2s态电子构成, 态密度峰值出现在-15.45 eV处; 中价带(-11.23—-8.56 eV)部分主要由Ba-5p态电子构成, 态密度曲线在-9.77 eV处出现峰值; 而费米能级附近的上价带(-5.54—0 eV)部分主要由O-2p轨道构成, 同时杂化了Nb-4d态电子, Mg的2s和2p态电子只有少量贡献, 态密度曲线分别在-4.02 eV, -2.48 eV和-0.64 eV处出现峰值. 导带中下导带(2.72—4.78 eV)部分主要由Nb-4d轨道构成, 同时杂化了O的2p态电子, 对应态密度峰值在3.29 eV和4.17 eV处; 而上导带(5.52—8.69 eV)部分主要由Ba-5d和Nb-4d轨道构成, 杂化了少量O-2p态电子, Mg-2p态贡献微弱, 其态密度在6.57 eV和7.36 eV处出现峰值. 可见, B位的Nb与O形成了较强的共价键, 而Mg则对成键贡献极小, 体现较强的离子性.

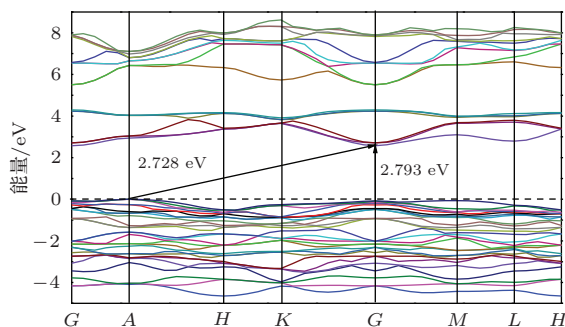


图3 (网刊彩色) BMN的能带结构图(费米面附近)

Fig. 3. (color online) Energy band structure of BMN (near Fermi level).

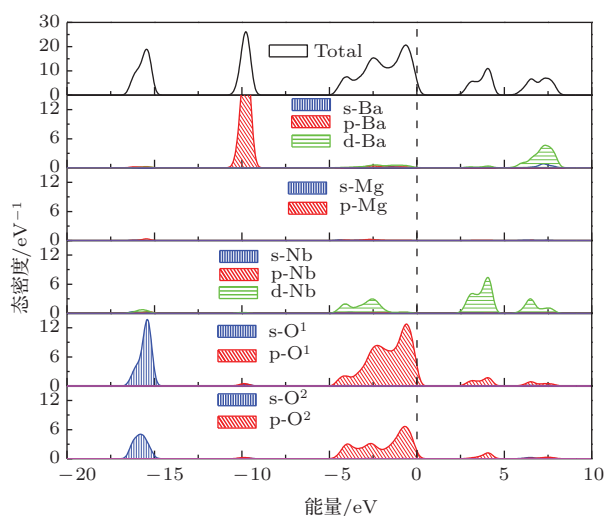


图4 (网刊彩色) BMN的总态密度和分态密度图(-20 eV以下未显示)

Fig. 4. (color online) Total and partial density of states of BMN (states below -20 eV are not shown).

表5 BMN的各原子净电荷、原子间的键长和电子云重叠布居数
Table 5. Atomic net charge, bond length and electronic population of BMN.

成键	布居数	键长/Å	离子	电子数				电荷/e
				s	p	d	Total	
O ¹ -Nb	0.54	1.95704	O ¹	1.85	4.91	0.00	6.76	-0.76
O ² -Nb	0.47	2.01126	O ²	1.83	4.89	0.00	6.72	-0.72
O ¹ -Mg	0.25	2.03150	Mg	2.35	6.68	0.00	9.03	0.97
O ¹ -Ba ¹	0.01	2.82512	Nb	2.33	6.61	3.19	12.13	0.87
O ¹ -Ba ²	0.02	2.78903	Ba ¹	1.99	5.97	0.72	8.67	1.33
O ² -Ba ¹	0.01	2.82343	Ba ²	1.96	5.97	0.70	8.63	1.37

BMN的Mulliken布居数分析如表5所示。Nb原子仅失去部分价电子带有0.87的正电荷，Mg和Ba原子所带正电荷明显高于Nb原子，且Ba的离子性比Mg的离子性更强，说明Nb失电子能力较弱。而Nb-O的布居数也明显高于Mg-O和Ba-O，说明在BMN中，Nb与O原子形成共价键，且与O²位置相比，位于O¹位置的O与Nb的键长较短，且布居数更高，也即O¹-Nb共价作用更强，这与态密度计算和Rietveld精修结果分析结果一致。这是因为Nb原子具有未满的d轨道，更倾向于与O原子之间实现d-p杂化，同时Nb和Mg之间电子结构特征的差异，也是有序化形成BMN六方相的驱动力[28]。结合电子结构分析表明，BMN中Nb-O共价作用较强，对此类杂化轨道的电子束缚作用较强，很难吸收2.728 eV以下(λ > 454.5 nm)的光子能量，跃迁进入导带，也即BMN的光吸收较弱。

3.3 光学性质

3.3.1 BMN带隙实验测定

图5为BMN的吸收光谱。可以看出，当200 nm < λ < 400 nm时，BMN具有较强的光吸收；当λ > 400 nm时，光吸收非常弱。通过Tauc等提出的公式[29]：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (7)$$

式中，α表示吸收系数，h为普朗克常数，ν为光频率，A为比例系数，E_g为禁带宽度，在此，当材料为直接带隙性质时，n = 1/2；当材料为间接带隙性质时，n = 2。由能带结构分析，BMN的间接带隙(A→G)与直接带隙(G→G)之差较小，而间接

带隙的半导体中发生的非竖直跃迁是一个二级过程，发生的概率比竖直跃迁要小得多，且固体的介电函数虚部ε₂(ω)是由直接跃迁概率的定义推导而出[24,25]，故在此取n = 1/2。由图5插图可以得出，BMN的带隙E_g' = 3.582 eV，比计算结果大0.854 eV。这是由于DFT属于基态理论，采用DFT计算物质能带结构时，得到的带隙值会比实验值偏小[30]。根据E_g = 1240/λ₀，由E_g测试结果得到吸收边λ₀为346.8 nm，可见，BMN在可见光范围的光吸收非常微弱。

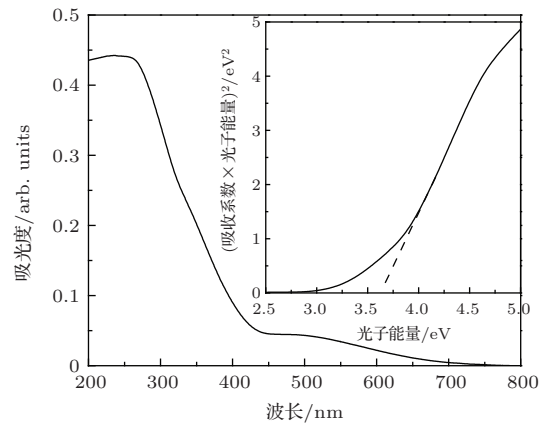


图5 BMN粉末的吸收光谱和(吸收系数 × 光子能量)²与光子能量的关系曲线(插图)

Fig. 5. Absorption spectrum of BMN powder and a relative curve of (αhν)²-hν (inset).

3.3.2 复介电函数和折射率

基于BMN带隙的实验值和计算值对比，引入修正因子为0.854 eV，通过剪刀算符进行修正[31,32]，以消除计算和实验值间误差。考虑到BMN具有六角对称性，计算了偏振光分别沿a轴[100]和c轴[001]方向的复介电函数，如图6所示。

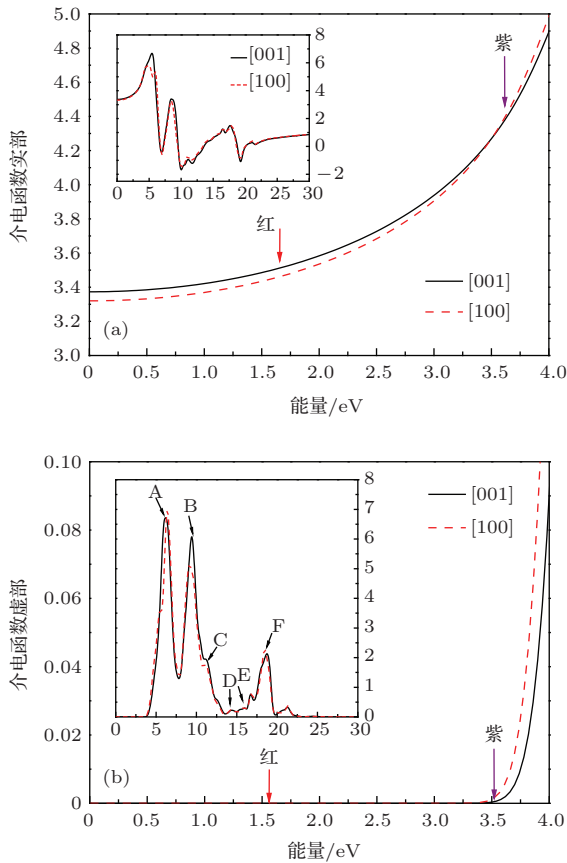


图6 (网刊彩色) BMN沿[001]和[100]方向的介电函数实部(a);虚部(b)和各自计算全谱(插图)

Fig. 6. (color online) The real part (a) and the imaginary part (b) of the dielectric function of BMN along the polarization directions [100] and [001] with the whole calculated spectrum, respectively (inset).

由图6可以看出, BMN沿[001]和[100]方向的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 分别为3.32和3.37, 差别为1.48%. 复介电函数虚部反映了能带结构中的带间跃迁, 对其进行分析可以清楚了解BMN中电子带间跃迁微观物理过程. $\epsilon_2(\omega)$ 沿[100]和[001]方向都在3.22 eV左右才开始有吸收, 而到3.56 eV时 $\epsilon_2(\omega)$ 开始增大, 这源于价带顶到导带底的电子跃迁. 这也意味着对于可见光区, BMN中的光吸收非常少, 与实验现象是一致的^[14].

图6(b)插图对BMN沿[001]方向的介电函数虚部主要标示了6个介电峰: A, B, C, D, E, F. 对应的光子能量分别为6.04 eV, 9.09 eV, 10.98 eV, 14.26 eV, 16.63 eV和18.64 eV. 由于BMN在费米面附近的能带重叠严重, 所以在此只针对相应的态密度区域进行带间电子跃迁分析, 并且忽略了涉及声子散射的间接跃迁. A峰值对应的光子能量区(3.22—7.83 eV), 从态密度图中能够看出此跃迁主要源于O-2p(上价带)到Nb-4d(导

带底); B和C所在区域(7.83—13.60 eV)跃迁主要来自于O-2p(上价带)到Nb-4d(下导带); 而D和E点区域(13.60—16.21 eV)主要是Ba-5p(中价带)到Nb-4d(下导带)的跃迁; F峰区(16.21—19.78 eV)来源于Ba-5p(中价带)到Nb-4d和Ba-5d(上导带)以及O-2s(下价带)到Nb-4d(下导带)的跃迁. 可见, Nb-O形成的d-p杂化轨道, 具有相对较浅的能级(3.22—7.83 eV), 电子易于吸收光子能量, 发生带间跃迁; 而Ba-5p和O-2s具有较深的能级, 此能级轨道上的电子跃迁需要吸收较高能量, 这与电子结构分析结果一致.

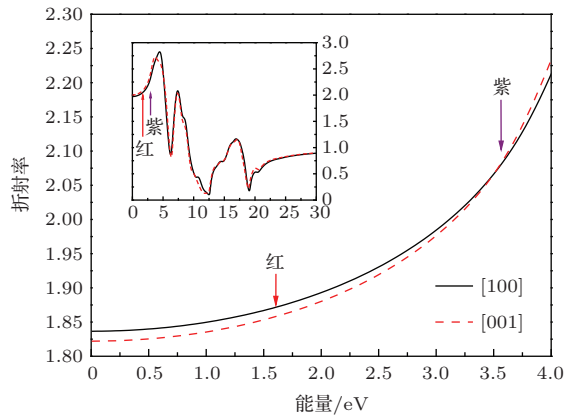


图7 (网刊彩色) BMN沿[001]和[100]方向的折射率和计算全谱(插图)

Fig. 7. (color online) The refractive index of BMN along the polarization directions [100] and [001] with the whole calculated spectrum (inset).

BMN的折射率如图7所示, 其沿[100]和[001]方向的折射率 n_0 分别为1.82和1.83, 差别为0.55%, 结合介电函数实部分析结果知, 六方结构的BMN并不具有明显的各向异性, 为近光学各向同性^[33-35]. 在可见光区, $1.91 < n < 2.14$, 折射率较高, 这与本课题组的实验结果吻合^[14]. 由图7插图可以看出, 沿[001]方向, 当光子能量达到4.88 eV时, 折射率达到最大值2.69. 随光子能量继续增大到29.04 eV时, n 趋于0.98, 折射率随频率的变化为正常色散.

3.3.3 吸收、反射和损失光谱

(4)、(5)和(6)式计算得到吸收、反射和损失光谱, 如图8所示. 可以看到BMN在能量低于3.22 eV($\lambda = 385.1$ nm)的范围, 对光的吸收损失为零. 也即在可见光区, BMN基本不存在光吸收, 这可以解释文献中的实验结果^[12,14]. 当光子能量大于3.56 eV ($\lambda = 348.3$ nm)后, 吸收系数

$\alpha = 8.51 \text{ cm}^{-1}$, 并开始逐渐增大, 与带隙 3.582 eV 相对应. 吸收系数在能量为 6.67 eV ($\lambda = 185.9 \text{ nm}$) 处出现第一个吸收峰, 其峰值为 $1.75 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 在 19.36 eV 处达到最大峰值 $3.71 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

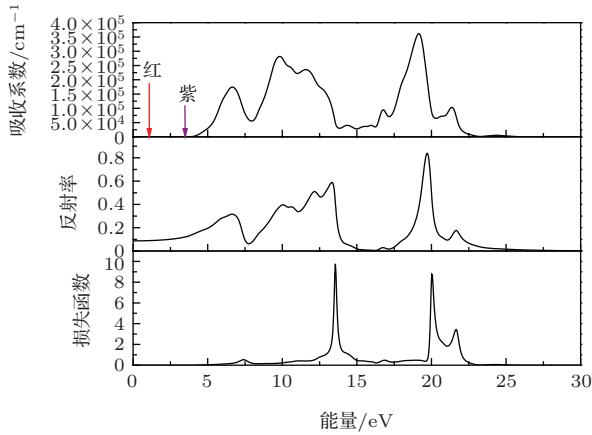


图8 (网刊彩色) BMN 沿 [001] 方向的吸收系数、反射率和损失函数

Fig. 8. (color online) The absorption coefficient, reflectivity and energy loss function of BMN along the polarization direction [001], respectively.

从反射谱可以看出, BMN 的反射谱带间跃迁主要发生在 $E > 9.32 \text{ eV}$ 的高能区. 在 6.63 eV 时出现第一个极大值, 反射率约为 0.32 . 而在可见光区, 对应的反射率 $0.09 < R < 0.12$, 平均反射率约为 0.1 , 反射损失较小.

根据朗伯比尔定律, 材料的总透过率 T 取决于反射损失和吸收等因素. 总透过率由下式给出 [36]:

$$T = I/I_0 = (1 - R)^2 \exp(-\mu d), \quad (8)$$

式中 I_0 为入射光强度, I 为透射光强度, R 为反射率, d 表示材料厚度, μ 为吸收系数, 可以表示为

$$\mu = \alpha + S_{\text{im}} + S_{\text{op}}, \quad (9)$$

式中 α 表示为电子跃迁吸收, S_{im} 表示气孔、晶界等引起的散射, S_{op} 表示光学各向异性引起的散射. 由此可知, 对于近光学各向同性的 BMN 来说, S_{op} 影响较小, BMN 陶瓷的透过率主要由其电子结构特征所决定的本征吸收(透过)和与晶界、气孔等特征相关的散射现象共同决定. 当不考虑 S_{im} 时, 在可见光区, 将相应的反射率 R 和吸收系数 α 代入 (8) 和 (9) 式, 可得 BMN 的本征透过率为 $77\% < T < 83\%$, 并存在透过率频率色散现象, 这与实验现象为透过率 $30\% < T < 53\%$ 的趋势一致 [14]. 这种差别是由 S_{im} 所引起的, 同时也说明对

于一定厚度的 BMN, 透过率频率色散现象会随着 S_{im} 的影响而更加明显. 综上, 透过率计算结果与实验情况相一致, 说明 BMN 的可见光透过特性和透过率频率色散现象根源于其电子结构特征, 是本征特性. 而在实际的 BMN 透明陶瓷中, 晶界、气孔等非本征因素对其透过率绝对值及其变化起到重要影响. 所以, 为了获得更高透过率的 BMN 透明陶瓷, 应选取微量离子掺杂的光学各向同性的立方相结构最佳, 并通过工艺控制以消除或减弱由晶界、气孔等非本征因素的影响.

损失函数描述了当电子快速通过材料时能量的损失, 图谱中峰的出现可认为是等离子体激发所致, 峰位表明电子被集体激励的频率. 可以看到, 沿 [001] 方向 $E < 3.22 \text{ eV}$ (385.1 nm) 区域, BMN 的能量损失为零, 也即此时没有发生电子的跃迁; 随着能量的增加, 能量损失在 13.56 eV 处取得最大值, 它对应 BMN 体相等离子边缘能量. 结合能带和态密度可知, 当 $E < 3.22 \text{ eV}$ 时, 不存在电子带间跃迁过程, 故无能量损失; 而当 $E > 11.08 \text{ eV}$ 时, 发生的电子跃迁过程在较深的电子能级之间进行, 损失较大, 这与电子结构分析结果一致.

4 结 论

1) 采用固相合成法制备 BMN 陶瓷, 利用 Rietveld 法对 XRD 测试结果进行全谱拟合, 获取其晶体结构数据, 加权方差因子为 $R_{\text{wp}} = 6.73\%$, 方差因子 $R_p = 5.05\%$; 运用密度泛函理论赝势平面波法对 BMN 晶体结构进行几何优化, 优化后的晶格参数与实验数据吻合.

2) 电子结构计算结果表明 BMN 具有 $E_g = 2.728 \text{ eV}$ 的间接带隙, 费米面附近的能带结构由 O-2p 和 Nb-4d 轨道的电子态密度决定; 可见光范围的光吸收源于 O-2p 和 Nb-4d 轨道间的电子跃迁, 由于 Nb-O 共价键强度较大, 存在大的带隙, 致使电子带间跃迁困难, 光吸收较弱.

3) 测试的 $E_g' = 3.582 \text{ eV}$, 比计算值 E_g 大 0.854 eV , 修正带隙后, 对 BMN 的光谱特征和形成原因及有关光学常数进行分析, 结果表明, BMN 沿 [100] 和 [001] 方向的静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 分别为 3.32 和 3.37 ; 折射率 n_0 分别为 1.82 和 1.83 , 差别均小于 1.5% , 也即 BMN 近乎光学各向同性.

4) 在可见光区, BMN 的吸收系数 $0 < \alpha <$

8.51 cm⁻¹, 反射率 $0.09 < R < 0.12$, 本征吸收损失和反射损失均较小; 折射率为 $1.91 < n < 2.14$, 本征透过率为 $77\% < T < 83\%$, 并伴随有一定的色散现象.

参考文献

- [1] Zhang B, Zhang H J, Yang Q H, Lu S Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1333 (in Chinese) [张斌, 张浩佳, 杨秋红, 陆神洲 2010 物理学报 **59** 1333]
- [2] Rubat du Merac M, Kleebe H J, Müller M M, Reimanis I E 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3341
- [3] Huang Y H, Jiang D L, Zhang J X, Lin Q L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 0300 (in Chinese) [黄毅华, 江东亮, 张景贤, 林庆玲 2010 物理学报 **59** 0300]
- [4] Lu S Z, Yang Q H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 047801
- [5] Ruan W, Li G, Zeng J, Kamzina L S, Zeng H, Zheng L, Ding A 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 2103
- [6] Tamura H, Sagala D A, Wakino K 1986 *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** 787
- [7] Sagala D A, Koyasu S 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 2433
- [8] Lu C H, Tsai C C 1996 *J. Mater. Res.* **11** 1219
- [9] Ohsato H 2012 *Ceram. Int.* **38** S141
- [10] Kaminskii A, Tanaka N, Eichler H, Rhee H, Ueda K, Takaichi K, Shirakawa A, Tokurakawa M, Kintaka Y, Kuretake S 2007 *Laser Phys. Lett.* **4** 819
- [11] Kintaka Y, Kuretake S, Tanaka N, Kageyama K, Takagi H 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1114
- [12] Huang Y H, Jiang D L, Zhang J X, Lin Q L 2010 *Ceram. Int.* **36** 1615
- [13] Krell A, Hutzler T 2007 *US Patent* 7247589
- [14] Shi Y X, Shen J, Zhou J, Xu J, Chen W, Qi Y Y, Jiao L 2015 *Ceram. Int.* **41** 253
- [15] Ching W Y, Xu Y N 1994 *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 404
- [16] Sui P F, Dai Z H, Zhang X L, Zhao Y C 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 077101
- [17] Huang D H, Yang J S, Cao Q L, Wan M J, Li Q, Sun L, Wang F H 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 037103
- [18] Takahashi T 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 5637
- [19] Dai Y D, Zhao G H, Liu H X 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 034111
- [20] Diao C L, Wang C H, Luo N N, Qi Z M, Shao T, Wang Y Y, Lu J, Wang Q C, Kuang X J, Fang L, Shi F, Jing X P 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 114103
- [21] Materials Studio Release 4.0.0.02005 *Accelrys Software Inc.* San Diego
- [22] 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
- [23] Lejaeghere K, Speybroeck V V, Oost G V, Cottenier S 2014 *Crit. Rev. Solid State* **39** 1
- [24] Shen X C 2002 *Spectroscopy and Optical Properties of Semiconductor* (Beijing: Science Press) pp76–94 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (北京: 科学出版社第 76—94 页)]
- [25] Fang R C 2001 *Solid State Spectroscopy*(Hefei: Press of University of Science and Technology of China) pp71–75 (in Chinese) [方容川 2001 固体光谱学 (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第 71—75 页]
- [26] Janaswamy S, Murthy G S, Dias E D, Murthy V R K 2002 *Mater. Lett.* **55** 414
- [27] Dai Y D 2009 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Wuhan University of Technology) (in Chinese) [代亚东 2009 博士学位论文 (武汉: 武汉理工大学)]
- [28] Shen J, Zhou J, Zhu J, Sun H J, Liu H X, Chen W 2011 *Ferroelectrics* **356** 111
- [29] Tauc J, Abeles F 1972 *Optical Properties of Solids* vol. 372 (Amsterdam, The Netherlands: North-Holland Publishers)
- [30] Rinke P, Qteish A, Neugebauer J, Scheffler M 2008 *Phys. Stat. Sol.* **245** 929
- [31] Samantaray C B, Sim H, Hwang H 2005 *Microelectron. J.* **36** 725
- [32] Liu X D, Jiang E Y, Li Z Q, Song Q G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 252104
- [33] Gou H, Gao F, Zhang J 2010 *Comput. Mater. Sci.* **49** 552
- [34] Singh D J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 201908
- [35] Cheng Z X, Wang X L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 261915
- [36] Cheng J, Agrawal D, Zhang Y, Roy R 2002 *Mater. Lett.* **56** 587

First-principle study of electronic structure and optical properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3^*$

Shen Jie¹⁾²⁾ Wei Bin²⁾ Zhou Jing¹⁾²⁾ Shen Shirley Zhiqi³⁾ Xue Guang-Jie²⁾
Liu Han-Xing¹⁾²⁾ Chen Wen^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

3) (CSIRO Materials Science and Engineering, Highett, VIC 3190, Australia)

(Received 15 June 2015; revised manuscript received 22 July 2015)

Abstract

Transparent ceramics have been widely researched for their broad range of applications, e.g. from optical windows to laser and optoelectronic switches. However, the challenge is to obtain the optical materials with high refractive index to miniaturize optical functional elements, such as lens for optical information storage and waveguides for flat optical components. The hexagonal complex perovskite $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN) ceramic, being widely researched as a type of microwave dielectric ceramics, presents the excellent dielectric properties such as high dielectric constant and high Q value, which indicate its potential application as optical materials. In this paper, the electronic structure of BMN is calculated by using the first principle method, to analyze and predict its intrinsic optical properties. The hexagonal complex perovskite BMN ceramic is synthesized using conventional solid-state reaction at 1600 °C for 24 h. The structure parameters are obtained through Rietveld refinement of X-ray diffraction data. The crystal model is established, based on the Rietveld refinement result of the XRD test on synthesized BMN (with the weighted profile R -factor $R_{\text{wp}} = 6.73\%$, the profile R -factor $R_{\text{p}} = 5.05\%$), and then the crystal geometry optimized. With the optimized crystal model, the energy band structure, density of states and optical properties of BMN are calculated using the first principle method based on density functional theory (DFT) with local density approximation (LDA). Results show that BMN has an indirect band gap of 2.728 eV. There are the strong ionic interactions between Mg and O as well as Ba and O, while there is covalent interaction between Nb and O. The energy band near the Fermi level is mainly occupied by O-2p and Nb-4d electrons, which forms the d-p hybrid orbits. With real band gap correction, the optical properties of BMN are obtained from the definition of direct transition probability and the Kramers-Kronig dispersion relations along the polarization directions [100] and [001], including the complex dielectric function, absorption coefficients and reflectivity, respectively. It is shown that the optical properties of BMN are nearly isotropic. According to the Lambert-Beer's law, the intrinsic transmittance of BMN ranges from 77% to 83% in the visible region, and its refractive index is dispersive, ranging from 1.91 to 2.14. Experimental test results are consistent with the theoretical calculation results.

Keywords: $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, electronic structure, optical property, first principle

PACS: 78.20.Ci, 71.15.Mb, 61.50.-f

DOI: 10.7498/aps.64.217801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51202174, 51102191), the Science and Technology Program of Hubei, China (Grant No. 2014CFB854) and the Science and Technology Program of Wuhan, China (Grant No. 2013010501010137).

† Corresponding author. E-mail: chenw@whut.edu.cn