

钛酸铅铁电体电子能带结构的第一性原理研究

唐春红¹, 李立本², 袁从领³

(1. 南京工程学院基础部, 210013, 江苏, 南京)

(2. 河南科技大学数理系, 471003, 河南, 洛阳)

(3. 南京晓庄学院, 210038, 江苏, 南京)

[摘要] 采用第一性原理全势线性缀加平面波方法计算了铁电材料 PbTiO_3 (PTO) 的顺电相、铁电相的电子结构. 计算表明 PTO 的顺电相是直接带隙, 铁电相是间接带隙, 对顺电相和铁电相的带隙起主要作用的是 Ti 的 3d 态和 O 的 2p 态, 其大小分别为 1.741 eV 和 1.877 eV. PTO 由顺电相到铁电相时, 有部分电荷从 O 转移到 Pb 和 Ti, 于是在 O 与 Pb 和 Ti 之间有一个更强的杂化, 降低了原子间的短程排斥力, 有利于铁电相的稳定.

[关键词] 顺电相, 铁电相, 态密度, 电子能带结构

[中图分类号] O469, **[文献标识码]** A, **[文章编号]** 1001-4616(2005)03-0038-05

First-Principles Study on the Electronic Band Structure of Ferroelectric PbTiO_3

Tang Chunhong¹, Li Liben², Yuan Congling³

(1. Department of Basic Courses, Nanjing Institute of Technology, 210013, Nanjing, China)

(2. Department of Mathematics and Physics, Henan University of Science and Technology, 471003, Luoyang, China)

(3. Nanjing Xiaozhuang College, 210038, Nanjing, China)

Abstract: The electronic band structures of both the ferroelectric and paraelectric of PbTiO_3 (PTO) are calculated by using an accurate full-potential linearized augmented plane-wave method. The calculated results show that the band gaps for the paraelectric and ferroelectric phase are direct and indirect band gap, corresponding to the value about 1.741 eV and 1.877 eV, respectively. In both the paraelectric phase and ferroelectric phase of PTO, the valence band is mainly composed of O 2p states, and the conduction band mainly consists of Ti 3d states. From the paraelectric phase to ferroelectric phase, a stronger hybridization between Pb, Ti and O because of the charge transfer from O to Pb and Ti, reduces short-range repulsion in atoms and enhances the stability of the ferroelectric structure of PTO.

Key words: paraelectric, ferroelectric, density of states, electronic band structure

0 引言

铁电体作为一类重要的功能材料同时具有压电、热释电、电光、声光、光折变和非线性光学效应等优越的性质,因而在微电子和光电子领域的应用日益广泛. PbTiO_3 (PTO) 是 ABO_3 型钙钛矿型铁电体的一个典型^[1-2]. 由于它有着大的剩余极化及高的相变温度等优越性质,用 PZT 制作的铁电随机存取存储器 (FRAMs) 已进入商品阶段. 此外 PTO 的压电性也被广泛的应用于超声振荡器、探测器及激励器. 实验上 Kuroiwa 等人^[3]精确测量了 PTO 立方顺电相和四方铁电相的电子密度分布,表明 Pb-O 键在铁电相时是共价键,而在顺电相时是离子键, Pb-O 杂化对 PTO 的铁电性有很大的影响. 在理论上, Sághi-Szabó 等人^[4]采用第一性原理方法计算了 PTO 的压电性. PTO 材料具有如此优越的压电性、铁电性、光学性质等与其电子结构有密切的联系,据我们所知,还没有采用第一性原理的方法对 PTO 材料的顺电相、铁电相的电子结构作精确计算,因此还不能很好地认识 PTO 所具有的优越压电性、铁电性、光学性质的内部机理,故

本文采用 FP-LAPW 方法,对 PTO 铁电材料的顺电相、铁电相的电子能带结构进行精确研究,并分析引起 PTO 铁电相变的微观起源.

1 原理及计算方法

我们使用的 FP-LAPW 方法,物理思想是基于对晶体势的 Muffin-Tin 近似. 在球内区,基函数取为^[5]

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \bar{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}),$$

其中 $Y_{lm}(\hat{r})$ 是球谐函数,系数 A_{lm} 和 B_{lm} 可由边界条件得出, $u_l(r, E_l)$ 是 MT 球内径向薛定谔方程:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0$$

在固定能量参数 E_l 处的解, $V(r)$ 是晶体势的球对称部分. 在球间区,基函数取为

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik_n r},$$

其中 $k_n = k + K_n$, k 是第一布里渊区波矢, K_n 是倒格矢.

我们采用 WIEN2K^[6,7] 软件包计算 PTO 材料电子结构,电子与电子相互作用采用广义梯度近似(GGA)^[8]. 该方法已成功地计算了各种铁电材料如 BaTiO_3 、 SrTiO_3 的光学性质及 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的电子结构^[9-11]. 其晶胞结构示意图如图 1 所示,图中箭头表示从顺电相到铁电相 Ti 和 O 原子沿 C 轴位移的方向. PTO 的结构参数见文献[12]. 计算中所用的 Muffin-tin 球的半径为: Pb, 2.1; Ti, 1.7; O, 1.5 a. u. . 控制平面波展开数目 $R \times K_{\max}$ 取为 7.0, 大约对应于 4 700 个 LAPW 函数,经测试这一值可以很好地保证计算结果收敛. 布里渊区积分使用四面体积分方法,取 $10 \times 10 \times 10$ 的空间网格,对应于布里渊区 112 个不对称 K 点,这对于自洽运算是足够的.

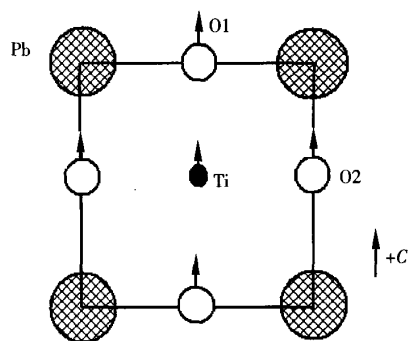


图 1 PTO 四方晶胞在 a 面上的投影

2 结果与讨论

PTO 在顺电相、铁电相的能带如图 2 所示. 在图 2(a)中,从 -5.2 eV 到费米能级之间的 9 条带是 O 的 $2p$ 带,费米面以上的主要是 Ti 的 $3d$ 导带. PTO 顺电相是直接带隙,价带最大、导带最小均位于布里渊区 X 点,其大小为 1.741 eV. 价带最大的电荷分布如下: Pb 为 14.756% , Ti 为 0.532% , O 为 58.719% , 球间区为 25.993% , 而导带最小的电荷分布为: Pb 为 0.225% , Ti 为 73.270% , O 为 0.870% , 球间区为 25.635% , 可见对 PTO 的顺电相带隙起主要作用的是 O 的 $2p$ 态和 Ti 的 $3d$ 态. 在图 2(b)中,铁电相带隙是间接带隙,价带最大位于布里渊区 X 点,而导带最小位于 Γ 点,其大小为 1.877 eV. 价带最大的电荷分布如下: Pb 为 16.845% , Ti 为 0.598% , O1 为 28.762% , O2 为 26.996% , 球间区为 26.799% , 位于 Γ 点的导带最小的电荷分布为: Pb 为 0.220% , Ti 为 66.270% , O1 为 0.43% , O2 为 0.927% , 球间区为 32.539% , 故对 PTO 铁电相带隙起主要作用的是 O 的 $2p$ 态和 Ti 的 $3d$ 态. 由顺电相到铁电相时,因 Ti、O1 和 O2 都发生了沿 C 轴的位移,从而对带隙的导带最大和价带最小的电荷分布产生了影响,即 O 在价带最大边的电荷分布下降, Pb 在价带最大边电荷分布上升, Ti 在价带最大边电荷分布略有上升,而 O 在导带最小边的电荷分布上升, Ti 在导带最小边电荷分布下降. 由价带和导带边的电荷分布可见, PTO 价带边的性质,如电子有效质量等主要由 Pb-O 决定, PTO 导带边的性质,即 PTO 的电响应,如带隙、光频介电常数、非线性光学系数应该主要是由 Ti-O 决定的,这与 Cai 等人的计算结果一致^[13].

图 3 给出了 PTO 顺电相、铁电相的各个原子的分态密度. 可见价带主要由 O 的 $2p$ 态构成, 且还有相当一部分 Pb 的 $6s$ 、 $6p$ 和 Ti 的 $3d$ 态的贡献, 同样导带主要是 Ti 的 $3d$ 及 Pb 的 $6p$ 态的贡献, 还混杂了一部分 O 的 $2p$ 态及 Pb 的 $6s$ 态的贡献. 由顺电相到铁电相时, Pb 的 $6s$ 态向低能移动, O 在价带的高端部分向低能移动, 且电荷的分布下降, 而 O 的 $2p$ 态在导带的电荷分布上升, Ti 在导带最小边的电荷分布下降, 原因是由顺电相

到铁电相时,这些态交叠的直接后果就是又有部分电荷从 O 转移到 Pb 和 Ti,于是在 O 与 Pb 和 Ti 之间有一个更强的杂化,它们的杂化起着降低原子间的短程排斥力的作用,有利于铁电畸变的形成.

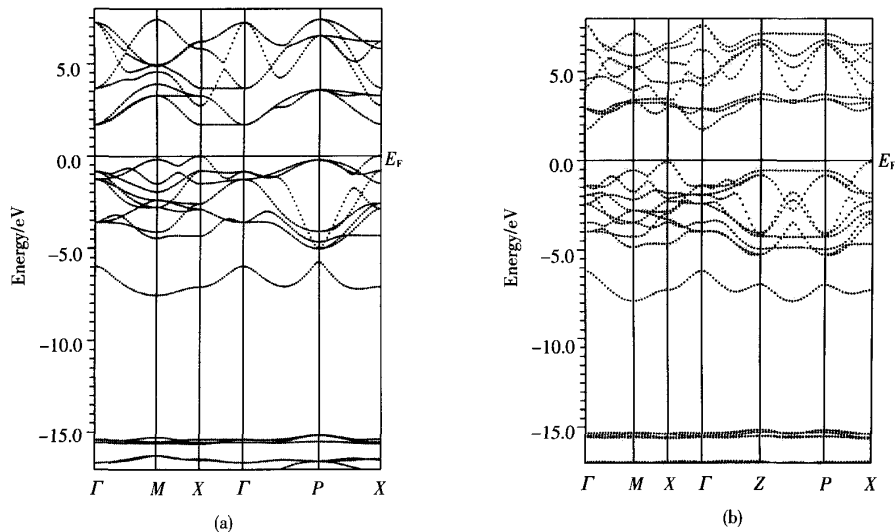


图 2 PTO 顺电相(a)、铁电相(b)的能带图

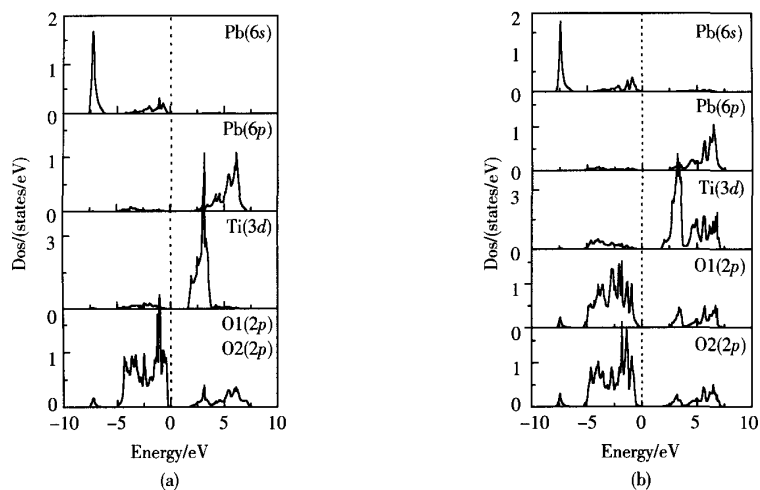


图 3 PTO 顺电相(a)、铁电相(b)的各个原子的分态密度

为了进一步研究电荷的分布及电荷之间键的性质,图 4、5 分别为我们所计算的 PTO 的立方顺电相的(100)面及(110)面的有效电荷密度投影图及空间分布图.图 4 显示了 Pb-O 键之间很弱的共价键,少量的 Pb 的 6s 和 6p 与 O 的 2p 共价成键,从而这些原子周围变成椭圆形状的不对称电荷分布,而实验测量结果 Pb 是离子键^[3],这是由测量仪器精度所决定的.又由图 5 显而易见 Ti-O 之间形成的是强的共价键.从图 4、图 5 均可看出 Pb 原子是形成晶格的主干,因 Pb 原子的大小比 Ti 和 O 大些,立方顺电相 PTO 价带最大的电荷分布也已说明了这个问题.

PTO 四方铁电相的(100)面及(110)面的有效电荷密度投影图及空间分布图如图 6、7 所示.与图 4、5 比较可知,Pb-O 和 Ti-O 有更强的杂化,也即它们之间形成了更强的共价键,这与实验结果一致^[3].可见通过 Pb-O 的杂化直接地增强了 Ti-O 之间的相互作用,降低了原子间的短程排斥力,有利于铁电畸变的形成.

图 8 给出了 PTO 在顺电相和铁电相的态密度比较图,可见铁电畸变主要引起了几个效应:从顺电相为 1.741 eV 带隙增加到铁电相的 1.877 eV; Pb 的 6s 带从 -7.43 eV 向低能移动到 -7.86 eV;导带向低能移动,导带低端的电荷分布增加;价带向低能移动,价带高端的电荷分布增大.这些主要是 Ti-O 及 Pb-O

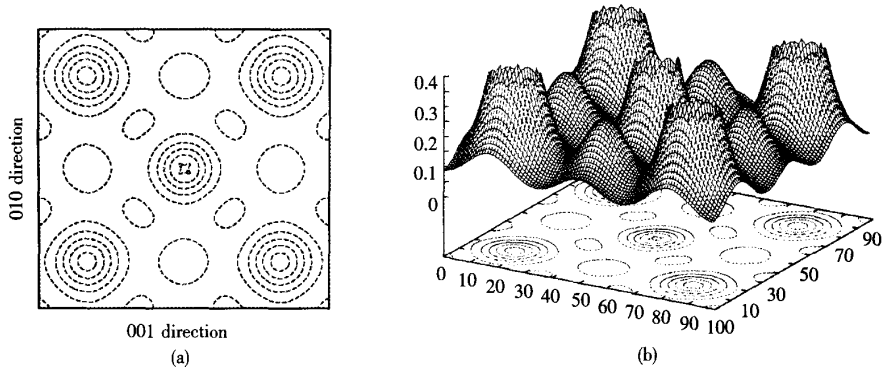


图4 PTO的立方顺电相的(100)面有效电荷密度投影图(a)及空间分布图(b)

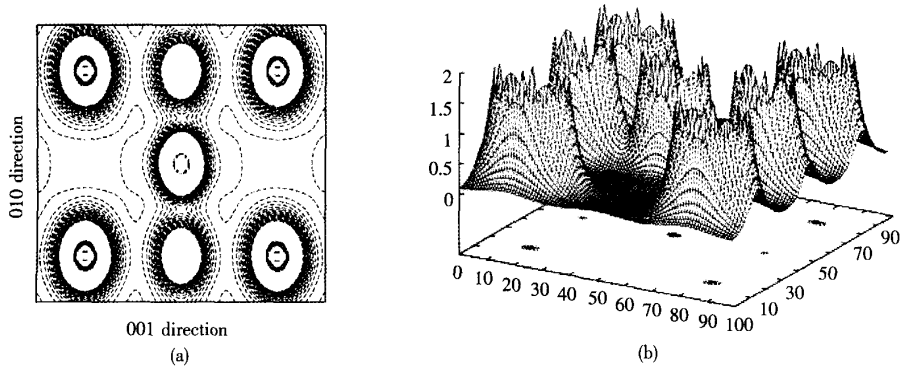


图5 PTO的立方顺电相的(110)面有效电荷密度投影图(a)及空间分布图(b)

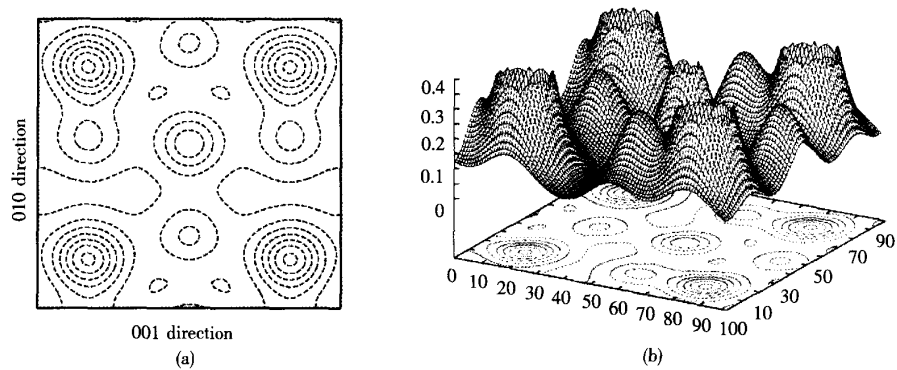


图6 PTO的四方铁电相的(100)面有效电荷密度投影图(a)及空间分布图(b)

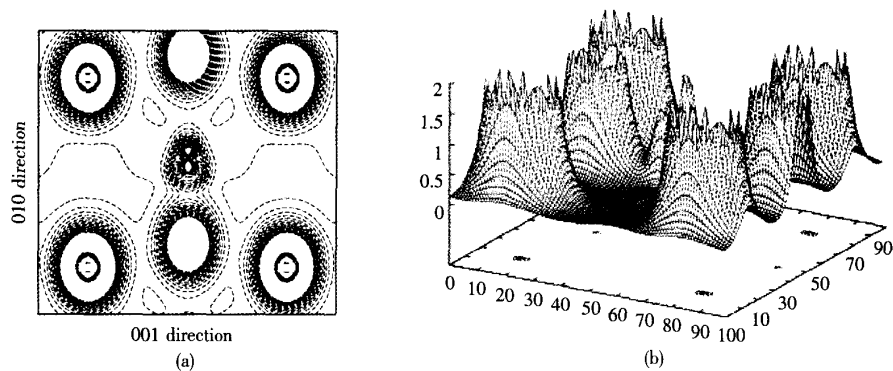


图7 PTO的四方铁电相的(110)面有效电荷密度投影图(a)及空间分布图(b)

之间的杂化增强的结果,态密度的重新分布降低了晶体总能,有利于铁电畸变的发生。
万方数据

3 结论

用第一性原理 FP-LAPW 方法研究了 PTO 的顺电、铁电相的电子结构,铁电相的带隙比顺电相的带隙增加了 0.136 eV,顺电相和铁电相的价带顶均来自 O 的 2p 态的贡献,且它们的导带底主要来自 Ti 的 3d 态,PTO 由顺电相到铁电相时,Pb 的 6s 带向低能移动,Ti-O 及 Pb-O 之间杂化的增强使态密度重新分布,降低了原子间的短程排斥力,使体系的总能量降低,从而有利于铁电畸变的形成。

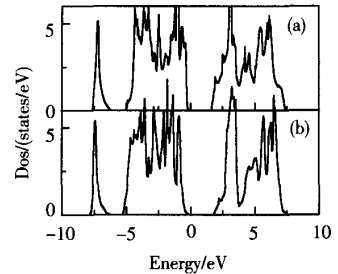


图8 PTO 顺电相(a)和铁电相(b)的态密度比较

[参考文献]

- [1] Cohen R E, Krakauer H. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO_3 : Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculation[J]. *Physical Review B*, 1990, 42(10): 6416—6423.
- [2] King-Smith R D, Vanderbilt D. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(9): 5828—5844.
- [3] Kuroiwa Y, Aoyagi S, Sawada A. Evidence for Pb-O covalency in tetragonal PbTiO_3 [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(21): 217601-1—217604-4.
- [4] Sági-Szabó G, E Cohen R. First-principles study of piezoelectricity in PbTiO_3 [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(19): 4321—4324.
- [5] Koelling D D, Arbman G O. Long-period oscillation in the magnetic coupling through chromium in a magnetic multilayer[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(9): 6351—6367.
- [6] Levine Z H, Allan D C. Quasiparticle calculation of the dielectric response of silicon and germanium[J]. *Physical Review B*, 1991, 43(5): 4187—4207.
- [7] Singh D J. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states[J]. *Physical Review B*, 1991, 43(8): 6388—6392.
- [8] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865—3868.
- [9] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S. First-principles study of optical properties of barium titanate[J]. *Applied Physical Letters*, 2003, 83(14): 2805—2807.
- [10] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S. Optical properties of strontium titanate by ab initio calculation within density functional theory[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 288:(1—3) 223—227.
- [11] 唐春红, 蔡孟秋, 尹真, 等. 铁电体 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 电子能带结构的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(9): 2931—2936.
- [12] 钟维烈. 铁电物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 24—26.
- [13] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S, et al. Origin of ferroelectric and nonlinear optical properties in bismuth titanate: ab initio density-functional study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 401(4—6): 405—409.

[责任编辑:丁蓉]