

# 钛酸铅光学特性的第一性原理研究

唐春红<sup>1</sup>, 蔡孟秋<sup>2</sup>, 崔云康<sup>1</sup>

(1. 南京工程学院基础部, 江苏 南京 210013)

(2. 湖南大学应用物理系, 湖南 长沙 410082)

**[摘要]** 采用广义梯度近似下的密度泛函方法对  $\text{PbTiO}_3$  顺电相进行研究. 计算得到  $\text{PbTiO}_3$  直接带隙及间接带隙的大小分别为 1.77 和 1.66 eV, 且研究了  $\text{PbTiO}_3$  的介电函数、反射系数、吸收系数、能量损失系数、折射系数和湮灭系数等光学性质, 并基于电子能带结构对光学性质进行了解释.

**[关键词]** 电子能带结构, 光学常量和参数, 顺电相

**[中图分类号]** O469 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)02-0040-04

## First-Principles Study of Optical Properties of Plumbum Titanate

Tang Chunhong<sup>1</sup>, Cai Mengqiu<sup>2</sup>, Cui Yunkang<sup>1</sup>

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

(2. Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** The paraelectric  $\text{PbTiO}_3$  are investigated using density functional method within the generalized gradient approximation. The direct- and indirect-band gaps are calculated to be 1.77 and 1.66 eV, respectively. Optical functions, such as the complex dielectric constants, absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient, energy-loss function and reflectivity, are obtained and analyzed on the basis of the electronic band structures.

**Key words:** electronic energy band structures, optical constants and parameter, paraelectric

## 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. 为数最多、应用最广的一类铁电体为钙钛矿型,其通式为  $\text{ABO}_3$ , AB 的价态可为  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}$  或  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}$ .  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) 则为该类材料的一个典型,它具有大的剩余极化及高的相变温度等优越性质,是制作铁电存储器的理想材料,用 PZT 制作的铁电随机存取存储器 (FRAMs) 已进入商品阶段. 此外,实验上对 PTO 薄膜的电子、光学性质<sup>[1-4]</sup> 及对其掺杂以改变 A 位置的原子从而改变 PTO 材料的光学性质等方面的大量研究<sup>[5-7]</sup>, 表明 PTO 是一种非常好的光学材料,但要完全理解为什么 PTO 具有这些优越的光学特性,必须了解其内部微观的电子结构. 第一性原理已经广泛应用于铁电体 ( $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SrHfO}_3$  等材料<sup>[8-10]</sup>) 光学性质的研究,结果既很好的反映物质低能部分的光学性质,又反映了其高能部分的光学性质,而且与实验符合得很好. 因此我们采用全势线性缀加平面波 (FP-LAPW) 方法对 PTO 的电子结构和光学特性进行计算,并基于电子能带结构对 PTO 的介电函数、反射系数、吸收系数、能量损失系数、折射系数和湮灭系数等光学性质进行分析,且对光学特征峰进行解释.

## 1 计算原理及方法

一般来说,介电函数与电子响应有密切的关系,带间跃迁对介电函数虚部  $\epsilon_2(\omega)$  的贡献,可以通过计

收稿日期: 2005-09-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10547113), 湖南大学科学基金资助项目(521101891), 南京工程学院科研基金资助项目(科-06-48).

作者简介: 唐春红,女,1968—,副教授,主要从事大学物理、物理实验及铁电材料结构性能的教学与研究. E-mail: chtang@njit.edu.cn

算在布里渊区内所有的  $k$  点处电子从价带跃迁到导带对介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  贡献的总和而得到. 介电函数的虚部可表示为<sup>[11]</sup>:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{m,n} B_{m,n} |\langle kn | p | kn' \rangle|^2 \times f(kn)(1-f(kn'))\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (1)$$

其中  $\hbar\omega$  表示光子的能量,  $p$  是一微分算符  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ ,  $|kn\rangle$  晶体的波函数,  $f(kn)$  是费米函数. 介电函数  $\varepsilon(\omega)$  的实部  $\varepsilon_1(\omega)$  可以经过 Kramers-Kroning(KK) 关系获得, 表示如下:

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

其中  $M$  为一个基本的积分值. 其余的光学常数可以通过介电函数而获得, 即反射系数  $R(\omega)$ 、吸收系数  $I(\omega)$ 、湮灭系数  $K(\omega)$ 、折射系数  $n(\omega)$  和能量损失系数  $L(\omega)$  均可由  $\varepsilon_1(\omega)$ 、 $\varepsilon_2(\omega)$  得到<sup>[8]</sup>.

我们使用 FP-LAPW 方法用 WIEN2K<sup>[12-13]</sup> 软件包计算了 PTO 材料的电子结构, 电子与电子相互作用采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[14]</sup>. 该方法已成功地计算了各种铁电材料如 BaTiO<sub>3</sub>、SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 等电子结构<sup>[15-16]</sup>. 顺电相 PTO 空间群为  $Pm3m$ , 晶格常量为  $a = 3.95 \times 10^{-10}$  m, Pb 原子在坐标原点, Ti 原子在立方体的体心, O 原子在立方体的面心上. 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  $R \cdot K_{\max}$  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的保证计算结果收敛. 布里渊区积分使用的是四面体方法, 取  $10 \times 10 \times 10$  的空间网格, 对应于布里渊区 112 个  $K$  点, 这对于自治运算是足够的.

## 2 结果和讨论

PTO 顺电相的电子能带结构如图 1 所示. 在图 1 中, 从 -4.83 eV 到费米能级之间的 9 条带主要是 O 的  $2p$ , 这 9 条带在布里渊区的中心  $\Gamma$  点分裂成简并的 3 个能级  $^1\Gamma_{15}$ 、 $\Gamma_{25}$  和  $^2\Gamma_{15}$ , 其值分别为 -3.26、-1.11 和 -0.52 eV. Pb  $6s$ 、 $5d$  和 O  $2s$  形成狭窄的半核局域轨道, 在  $^3\Gamma_1$  点约为 -5.72 eV 处的一条带为 Pb  $6s$  带, 在  $^3\Gamma_{15}$  点约为 -15.34 eV 处的三条带为 Pb 的  $5d$  带, 3 个分开的低能带在  $^2\Gamma_1$  约为 -16.13 eV, 在  $^1\Gamma_1$  点约为 -17.13 eV 处的为 O  $2s$  带. 而低端导带在  $\Gamma$  点主要有三重简并的 Ti  $3d T_{2g}$ , 其能量值在 1.96 - 3.96 eV 之间, 及两重简并的 Ti  $3d E_g$ . 前者能量值比后者的要低. Ti  $3d$  在  $\Gamma$  点的能量分别为 1.97 eV ( $^1\Gamma_{25}$ ) 和 3.88 eV ( $^1\Gamma_{12}$ ). 在 5.46 eV 和 7.51 eV 之间弥散的带主要是高能导带 Pb  $6p$ , 这些带在  $\Gamma$  点为  $^2\Gamma_{12}$ , 其值约为 7.51 eV, 是三重简并的. PTO 直接带隙及间接带隙的值分别为 1.74 eV 和 1.66 eV. 对比 PTO、BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 三者的电子能带结构, 它们的能带结构非常相似, 所不同的是: 在 PTO 能带结构中 Pb  $6s$  带在 -5.72 eV, 在 BaTiO<sub>3</sub><sup>[8]</sup> 中, Ba  $5p$  带位置比 Pb  $6s$  带要低, 约在 -10.0 eV 处, 而在 SrTiO<sub>3</sub> 中<sup>[9]</sup>, Sr  $4p$  带的位置比 Pb  $6s$  带和 Ba  $5p$  带的位置都要低, 约在 -15.0 eV 处, 究其原因随着 A 位离子从  $Pb^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  到  $Sr^{2+}$  的半径减小, Ti 的  $3d$  和 O 的  $2p$  之间的杂化增强<sup>[17]</sup>. 因此, 尽管价带和导带各带的空间弥散是相同的, 但其具体的能带位置是不同的.

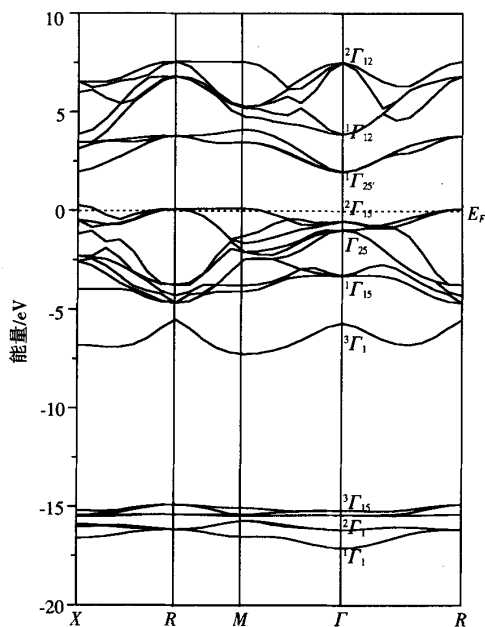
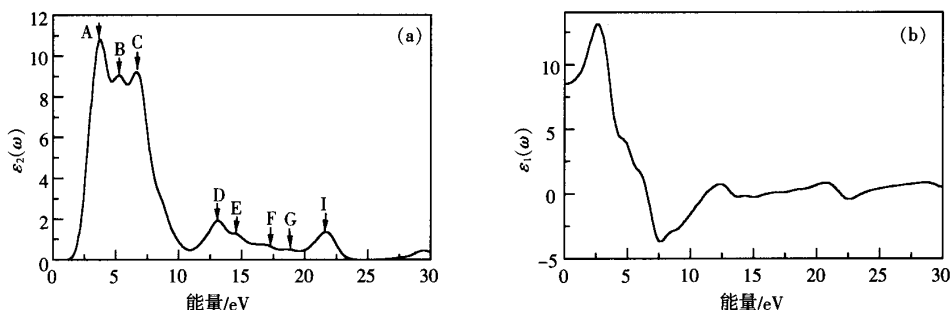
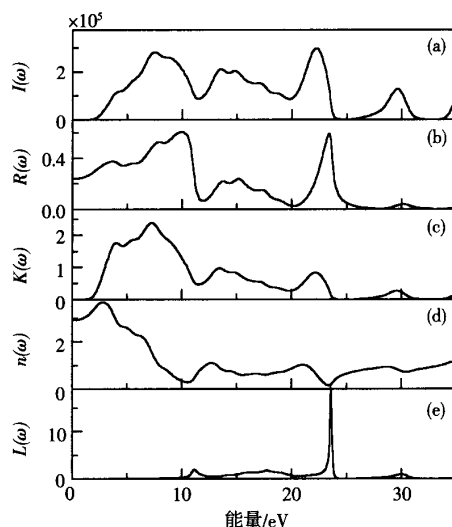


图 1 PbTiO<sub>3</sub> 铁电体在布里渊区内沿高对称方向的能带图

图 2(a) 和 (b) 分别是 PTO 介电函数的虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  和实部  $\varepsilon_1(\omega)$  与光子能量的关系. 由图 2(a) 可见, 在介电函数的虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  上共有 8 个比较明显的特征峰. 峰 A (3.61 eV)、B (5.20 eV) 和 C (6.66 eV) 主要相应于电子从 O  $2p$  价带到 Ti  $3d$  导带跃迁对  $\varepsilon_2(\omega)$  的贡献. D (13.07 eV) 和 E (14.64 eV) 相应于电子

图2 PbTiO<sub>3</sub>的介电函数的虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  和实部  $\varepsilon_1(\omega)$  与光子能量的关系

从 Pb 6s 价带到 Pb 6p 高能导带跃迁对  $\varepsilon_2(\omega)$  的贡献。另外, 高能特征峰 F (17.27 eV)、G (19.17 eV) 和 I (21.68) eV, 我们归于内层电子激发从靠近价带的半核轨道 Pb 6s、6p 和 O 2s 到导带的跃迁。用相似方法进行理论计算的钙钛矿材料 BaTiO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>、SrTiO<sub>3</sub><sup>[9]</sup> 所得到的介电函数与光子能量关系相当的符合实验曲线, 可见我们的计算及分析是可信的。将 PTO 的光学介电函数与 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 的进行比较, 它们的形状相似, 但特征峰的位置不同, 这是由于对应于不同的价带、导带间跃迁。PTO 的吸收系数  $I(\omega)$ 、反射系数  $R(\omega)$ 、折射系数  $n(\omega)$ 、湮灭系数  $K(\omega)$ 、能量损失系数  $L(\omega)$  都是光子能量的函数。图 3(a) 为 PTO 的吸收系数  $I(\omega)$  与光子能量关系, 我们仅仅考虑晶体的本征吸收, 而忽略了影响较小的激子吸收, 可见吸收系数数量级达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  且在低能部分快速下降。在图 3(d) 中, 我们计算的折射系数在  $\omega=0$  时  $n$  等于 2.93, 与实验结果  $\omega=0$  时  $n$  为 2.94<sup>[18]</sup> 非常相近。在图 3(e) 中, 函数  $L(\omega)$  描述快电子经过晶体的能量损失, 在图中, 其特征峰与等离子体共振有关。我们计算的  $L(\omega)$  的特征峰在 23.7 eV 处, 在此处, 与能量损失系数  $L(\omega)$  对应的反射系数  $R(\omega)$  快速下降, 这个过程与电子从填充的 Pb 6p 和 O 2s 态向导带空轨道的跃迁有紧密联系。PTO 的光学常数在宽的能量范围内 (0–35 eV) 与 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 的形状相似, 只是特征峰的值不同。



(a) 吸收系数, (b) 反射系数, (c) 湮灭系数, (d) 折射系数, (e) 能量损失系数

图3 PbTiO<sub>3</sub>的光学参数与光子能量的关系

### 3 结论

我们使用第一性原理全势线性缀加平面波 (FP-LAPW) 方法对钙钛矿材料 PTO 的电子结构和光学性质进行计算。其直接带隙及间接带隙的大小分别为 1.77 和 1.66 eV。PTO 介电函数的虚部  $\varepsilon_2(\omega)$  上共有 8 个比较明显的特征峰: 峰 A (3.61 eV)、B (5.20 eV) 和 C (6.66 eV) 主要相应于电子从 O 2p 价带到 Ti 3d 导带跃迁对  $\varepsilon_2(\omega)$  的贡献, D (13.07 eV) 和 E (14.64 eV) 相应于电子从 Pb 6s 价带到 Pb 6p 高能导带跃迁对  $\varepsilon_2(\omega)$  的贡献, 另外, 高能特征峰 F (17.27 eV)、G (19.17 eV) 和 I (21.68 eV), 我们归于内层电子激发从靠近价带的半核轨道 Pb 6s、6p 和 O 2s 到导带的跃迁。尽管价带和导带各带的空间弥散是相似的, 但其精确的能带位置是不同的, 这是随着 A 位离子从 Pb<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 到 Sr<sup>2+</sup> 的半径减小, Ti 的 3d 和 O 2p 之间杂化增强的结果。我们将 PTO 电子能带结构和光学特征与具有相同的结构且有实验结果的材料 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 进行比较, 是希望我们的计算结果为实验提供有益的指导和帮助。

## [参考文献]

- [1] Meng X J, Cheng J G, Ye H J, et al. Characterization of the crystallization behaviors in the  $\text{PbTiO}_3$  thin films on Si substrates by an infrared spectroscopy technique [J]. *Infrared Phys and Tech*, 2000, 41(1): 47–50.
- [2] Hu Z G, Wang G S, Huang Z M, et al. Optical properties of  $\text{PbTiO}_3$  thin films prepared by a modified sol–gel processing [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2002, 21(3): 175–179.
- [3] 孟详建, 程建功, 杨平雄, 等. 不同退火方式得到的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的红外光谱研究[J]. *物理学报*, 2002, 49(2): 371–374.
- [4] Meng X J, Cheng J G, Ye H J, et al. Infrared reflection spectra and phonon modes of  $\text{PbTiO}_3$  polycrystalline thin film [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1999, 18(5): 392–396.
- [5] Hovsepyan R K, Kafadaryan E A, Vardanyan E S, et al. Far-infrared conductivity of the  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  and Cu-doped  $\text{PbTiO}_3$  ferroelectric thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 364(1/2): 284–286.
- [6] Ren Q, Chow Y T, Meng F Q, et al. Optical constants of the nano–crystal and polymer composite thin film  $\text{PbTiO}_3/\text{PEK}-c$  [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 1857–1861.
- [7] Bog G K, Kunjal S P, Geoffrey U, et al. Optical characteristics of  $\text{SiO}_2$  photonic band-gap crystal with ferroelectric perovskite oxide[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(23): 4440–4442.
- [8] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S. First-principles study of optical properties of barium titanate[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(14): 2805–2807.
- [9] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S. Optical properties of strontium titanate by ab initio calculation within density functional theory [J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 288(1/2/3): 223–227.
- [10] 王瀚旭, 王春雷, 钟维烈, 等.  $\text{SrHfO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  光学特性的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(1): 214–215.
- [11] Saha S, Sinha T P, Mookerjee A. Electronic structure, chemical bonding and optical properties of paraelectric  $\text{BaTiO}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(13): 8828–8834.
- [12] Levine Z H, Allan D C. Quasiparticle calculation of the dielectric response of silicon and germanium [J]. *Phys Rev B*, 1991, 43(5): 4187–4207.
- [13] Singh D J. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended–core states [J]. *Phys Rev B*, 1991, 43(8): 6388–6392.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [15] Cai M Q, Yin Z, Zhang M S, et al. Electronic structure of the ferroelectric-layered perovskite bismuth titanate by ab initio calculation within density functional theory [J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 399(1/2/3): 89–93.
- [16] 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.
- [17] Cohen R E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides [J]. *Nature*, 1992, 358(6382): 136–138.
- [18] Kleemann W, Schäfer F J, Rytz D. Crystal optical studies of precursor and spontaneous polarization in  $\text{PbTiO}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 1986, 34(11): 7873–7889.

[责任编辑:丁蓉]