顺电相 $PbTiO_3$ 晶体的电子结构和光学性质

白 宇 陈 强

(北京航空航天大学 理学院，北京 100083)

摘 要：应用全电势线形平面波缀加方法对铁电晶体钛酸铅的顺电立方相的电子能带结构、态密度、电子密度分布进行了计算. 能带结构的计算结果表明立方顺电相晶体 $PbTiO_3$ 为直接带隙的半导体，带隙大小为 1.7 eV. 通过态密度和电子密度的计算结果分析，得到价带和导带的电子组成情况，并且指出 Ti 原子和 O 原子存在较强的共价键合. 在电子结构的计算基础上，计算得到了与实验符合较好的 $PbTiO_3$ 晶体的介电函数的实部和虚部，分析了虚部所对应的能带跃迁，并得到了其它的光学性质的参数(光学吸收系数、折射率、消光系数、能量损失曲线、反射率).

关 键 词：钛酸铅；能带结构；第一性原理；电子结构；光学性质

中图分类号：O 48

文献标识码：A **文 章 编 号**：1001-5965(2007)06-0748-04

Electronic and optical properties of $PbTiO_3$ cubic phase

Bai Yu Chen Qiang

(School of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Using FP-LAPW (full potential linear augment plane wave) method, the electronic band structure, DOS (density of states), and charge density contours of ferroelectric $PbTiO_3$ bulk in cubic paraelectric phase were calculated with GGA (generalized gradient approximation) exchange correlation. Band structure calculations show that a directed band gap of 1.7 eV at X point in the first Brillouin zone. The results from analyzing the DOS and charge density contours show that the bonding between Ti and O atom is covalent. The optical properties of $PbTiO_3$ were also discussed according to the result of the electronic structure. The dielectric function, reflectivity, refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient, and the energy loss spectrum were presented

Key words: $PbTiO_3$; energy band; first principle; electronic structure; optical properties

铁电晶体是指在外电场作用下，自发极化的方向可以逆转或者重新取向的热释电晶体[1]. 铁电体材料是十分惹人注目的一类功能材料，它们同时具有压电、热释电、电光、声光、光折变和非线性光学效应等优越的性质. ABO_3 型晶体是非常重要的一类铁电体，主要包括 $BaTiO_3$，$KNbO_3$，$SrTiO_3$ 等. 钛酸铅(PTO，$PbTiO_3$)是一种典型的 ABO_3 型铁电体，PTO 薄膜和纳米晶体在微电子学和电光集成器件等领域有着十分重要的应用价值. $PbTiO_3$ 晶体的铁电转变温度(居里温度)为 763 K，在居里温度以上 $PbTiO_3$ 为立方体结构的顺电相，在居里温度以下为四方体结构的铁电相. 虽然已有文献报道了用第一性原理研究 $PbTiO_3$，如 R. E. Cohen 等关于 $PbTiO_3$ 铁电性产生机理的讨论[2]，S. Piskunov 等关于 $PbTiO_3$，$SrTiO_3$，$BaTiO_3$ 电子结构的讨论[3]，以及顾玉宗等对 $PbTiO_3$ 薄膜的非线性光学研究等[4]. 但是对于 $PbTiO_3$ 的光学性质的理论计算及实验还较少涉及. 本文采用密度泛函理论中的全电势线形平面波缀加法(FP-LAPW，Full Potential Linear Augment Plane Wave)对 $PbTiO_3$ 的电子结构和光学性质进行了研究，主要研究立方顺电相性质. 由于 $PbTiO_3$ 晶体铁电相的结构是在立方结构的基础上各原子位置产生了畸变，因此本文的结果

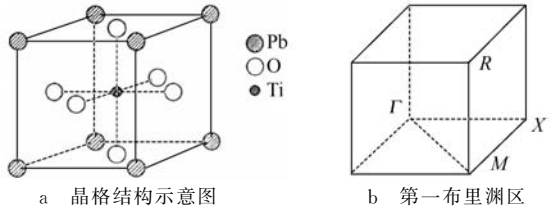
收稿日期：2006-07-26

作者简介：白 宇(1982—)，男，山西大同人，硕士生，qchen@buaa.edu.cn.

不能直接推广到铁电相.

1　计算模型及方法

$PbTiO_3$顺电相的晶格结构见图 1a,它是立方晶格结构,空间群为 $Pm3m$,图 1b 是 $PbTiO_3$晶体第一布里渊区的示意图. 在 1 个立方体原胞中,1 个 Pb 原子处在$(0,0,0)a$ 的位置,1 个 Ti 原子处在$(0.5,0.5,0.5)a$ 的位置,3 个氧原子分别处于$(0.5,0.5,0)a$,$(0.5,0,0.5)a$,$(0,0.5,0.5)a$ 的位置. 晶格常数首先采用实验测得的数据,为 $a=0.397$ nm. 本文的计算是采用基于密度泛函理论中的 FP-LAPW 方法[5],交换关联势选取 GGA 96[6]. 具体的计算参数如下:Pb, Ti, O 的 MUFIN-TIN 半径分别取为:2.1 a.u,1.7 a.u,1.5 a.u. 控制基函数集的收敛参数 RKmax 被设定为 8.0. 第一布里渊区按照 17×17×17 分格选取 165 个 k 点. 自洽收敛的能量标准设为 $0.000\,01R_y$.



a　晶格结构示意图　　b　第一布里渊区

图 1　$PbTiO_3$的晶格结构和第一布里渊区的高对称点选取示意图

2　$PbTiO_3$电子结构的计算与讨论

2.1　体积优化和理论晶格参数

为了获取 $PbTiO_3$理论上的晶格参数,本文计算了晶胞体积对晶体总能量的影响. 在计算过程中,本文保持了晶胞中相对位置不变,这是因为其它研究表明,ABO_3型铁电体中晶胞原子的相对位置对铁电性有非常重要的影响,通常非常小的位置歧化正是铁电相和顺电相的相变原因. 因此,为得到立方相 $PbTiO_3$的电子结构信息,本文认为在体积优化过程中不宜改变各原子的相对位置. 通过计算在实验参数基础上晶胞体积变化 −10%,−5%,−3%,3%,5%,10%的晶胞能量值,得到图 2 中的 $PbTiO_3$晶体的能量随晶胞体积

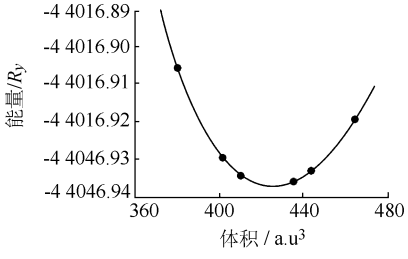


图 2　晶胞能量与体积变化曲线

变化的关系,以及能量最低时的晶格参数. 表 1 中同时列出了采用不同的交换关联势以及采用不同的基函数所得到的 $PbTiO_3$的理论晶格参数.

表 1　采用不同方法及交换关联势所计算的 $PbTiO_3$ 晶体的理论晶格常数　　nm

序号	方法	a_0	序号	方法	a_0
1	LDA	0.396	6	B3LYP	0.396
2	PWGGA	0.396	7	HF	0.394
3	PBE	0.396	8	实验	0.397
4	BLYP	0.402	9	其它	0.388
5	P3PW	0.393	10	本文	0.398

注:前 7 项是基于原子轨道线性组合(LCAO)方法计算得到的结果[2];第 9 项是基于赝势(pseudopotentials)方法得到的结果[7].

2.2　能带结构

在得到的理论晶格常数基础上,本文对 $PbTiO_3$的一些电子结构性质做了计算.

图 3 所示是 $PbTiO_3$的能带结构图. 在图中,费米能级被选为零点,高对称点的选取如图 1b 所示. 图中可见,立方相 $PbTiO_3$能隙为 1.7 eV,价带顶和导带底同在在高对称的 X 点,为直接带隙. 这与实验所得的 3.4 eV 的能隙值还是有一定的差异. 这也是一般的第一性原理计算所无法避免的误差. 表 2 中还列出了其它的密度泛函原理以及采用不同的交换关联势所计算的能带带隙值.

本文对 $PbTiO_3$能带结构中的高对称 Γ 点进行简单的分析. 在 −14～8 eV 的能量范围内,Γ 点共有 10 个简并态. 它们分别是:−5～0 eV 的 3 个

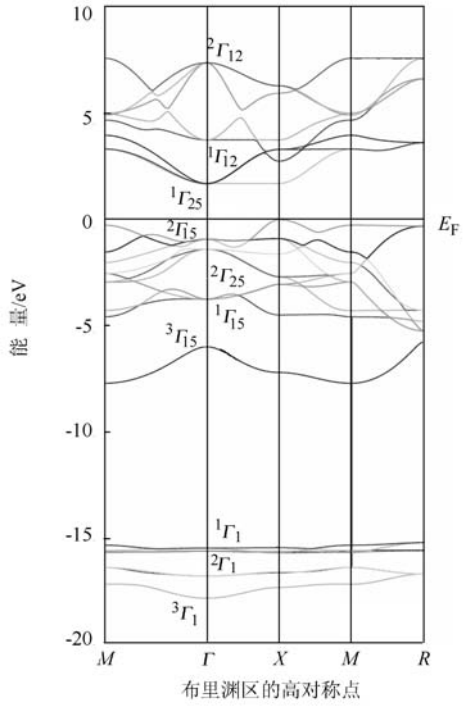


图 3　$PbTiO_3$高对称点的能带结构图

三重简并态$^1\Gamma_{15}$,$^2\Gamma_{25}$,$^2\Gamma_{15}$;导带1.8～8 eV的2个三重简并态$^1\Gamma_{25}$,$^2\Gamma_{12}$,1个二重简并态$^1\Gamma_{12}$;能量－8～－6 eV的1个单态$^3\Gamma_{15}$;－19～－15 eV的范围内存在3个简并态$^1\Gamma_1$,$^2\Gamma_1$和$^3\Gamma_1$.

表2 不同计算方法所得的不同的带隙计算结果 eV

序号	方法	带隙	序号	方法	带隙
1	LDA	1.40	5	B3LYP	2.92
2	PWGGA	1.56	6	HF	10.01
3	PBE	1.58	7	实验	3.4
4	BLYP	1.67	8	本文	1.7

注：前6项是Crystal计算结果,且带隙为间接带隙.

2.3 态密度(DOS)

图4中给出了$PbTiO_3$各态以及Pb, Ti, O原子不同电子态的态密度.

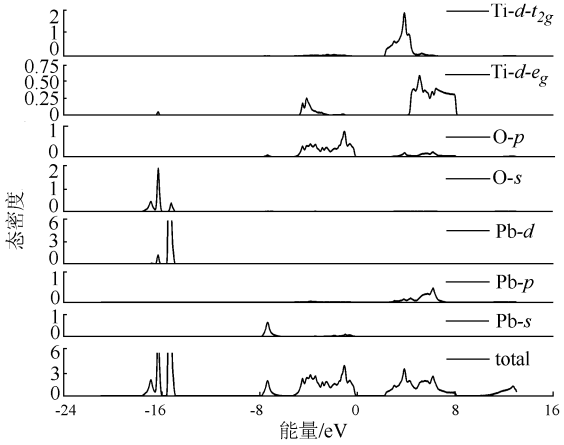


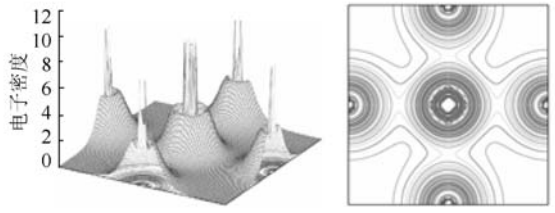
图4 $PbTiO_3$的态密度(DOS)分布图

结合$PbTiO_3$的能带结构图,进一步的得到了$PbTiO_3$的电子结构信息:$PbTiO_3$晶体在能量－20～16 eV的范围内共有3个能带.其中－16～－14 eV的能带为半芯态,它主要由O原子的s带和Pb原子的d带组成;－8～0 eV的能带为$PbTiO_3$晶体的价带,其主要构成为Pb原子的s带,O原子的p带和Ti原子的d带;而在1.8～10 eV的能带为导带,它的主要组成是Pb原子的p带,O原子的p带以及Ti原子d带分裂出的$d-e_g$和$d-t_{2g}$带.图中清楚地显示了Ti原子的$3d$轨道和O原子的$2p$轨道存在着强烈的杂化,它们之间应形成共价键,这也同其它对ABO_3型铁电体的研究相符[8].

2.4 电子密度分布

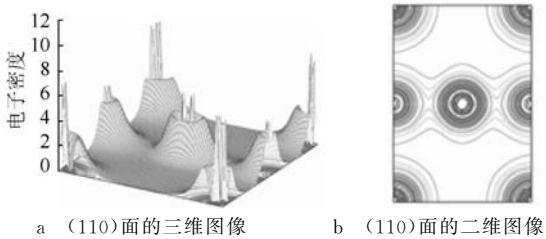
图5和图6分别给出了立方相$PbTiO_3$的(200)面以及(110)面的电子密度的三维及二维图像.

由电子密度的分布图可以看,Ti和O之间的有共有的密度曲线,再次说明Ti—O形成了较强的共价键,它们组成了一个电负性的离子团,而



a (200)面的三维图像 b (200)面的二维图像

图5 $PbTiO_3$(200)面的三维及二维态密度图



a (110)面的三维图像 b (110)面的二维图像

图6 $PbTiO_3$(110)面的三维及二维态密度图

Pb原子则独自成为正电性的离子团.

3 $PbTiO_3$的光学性质

光学性质的计算利用了电偶极子近似(electricdipole approximation),根据费米黄金定律,得到介电函数的虚部$\varepsilon_2(\omega)$;介电函数的实部$\varepsilon_1(\omega)$可从其虚部$\varepsilon_2(\omega)$通过Kramers-Kronig关系式得到.

由于GGA计算能隙的众所周知的误差,以及更好地与实验结果进行比较,本文在光学性质的计算中运用了剪刀算符[9].$PbTiO_3$实验测得的能隙是3.4 eV, 所以选取的剪刀算符为1.7 eV.

图7给出了介电函数的实部与虚部作为声子能量的函数.分析图7中的介电函数虚部的各个主要峰值,可以对$PbTiO_3$的能带结构以及能级之间的跃迁有更进一步的了解.在计算的介电函数虚部曲线上有以下的几个主要峰值,它们分别是处在能量为4.9 eV的A峰,6.4 eV的B峰,7.6 eV的C峰,8.5 eV的D峰,10.2 eV的E峰,以及14.7 eV的F峰.A峰有可能来自3种跃迁:布里渊区高对称的R点上O原子的$2p$轨道(－0.9 eV)到Ti原子的$3d-t_{2g}$轨道(3.9 eV)跃迁;其次是高对称Γ点上O原子的$2p$轨道(－1 eV)到Ti原子的$3d-t_{2g}$轨道(4 eV);以及高对称点M上O原子的$2p$轨道(－0.4 eV)到Ti原子的$3d-e_g$轨道(4.6 eV).B峰可能来自于3种跃迁:高对称点M上的O原子的$2p$(－1.6 eV)到Ti原子的$3d-e_g$轨道(4.8 eV),此点上的O原子的$2p$轨道(－3 eV)到Ti原子的$3d-t_{2g}$轨道(－3.3 eV),以及X点上O原子的$2p$轨道(－3 eV)到

Ti 原子的 $3d-t_{2g}$ 轨道(−3.4 eV)的. C 峰主要来自 M 点上 O 原子的 $2p$ 轨道到 Ti 原子的 $3d-e_g$ 轨道跃迁,在这个高对称点上存在着满足跃迁的几个奇点,这里不再具体给出. D 峰主要来自 M 轴的 O 原子的 $2p$ 轨道(−4.6 eV)到 Ti 原子的 $3d-t_{2g}$ 轨道(3.9 eV) 跃迁. E 峰以及 F 峰的能量跃迁范围超过了本文所计算的能带结构的能量范围,在此不作分析.

计算结果同文献[10]中的实验结果存在有一定的差异,这主要来源于 2 方面:首先,本文采用的是基态的密度泛函方法,更精确的光学性质需要考虑含时的密度泛函方法(TDDFT);其次实验中的样品可能存在不同于本文考虑的立方相的四方相的 $PbTiO_3$ 晶体.

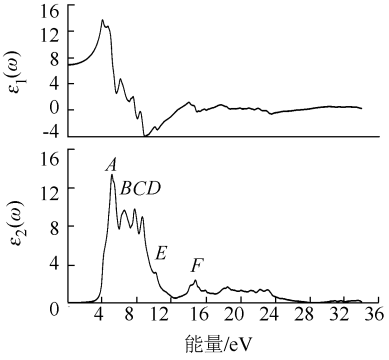
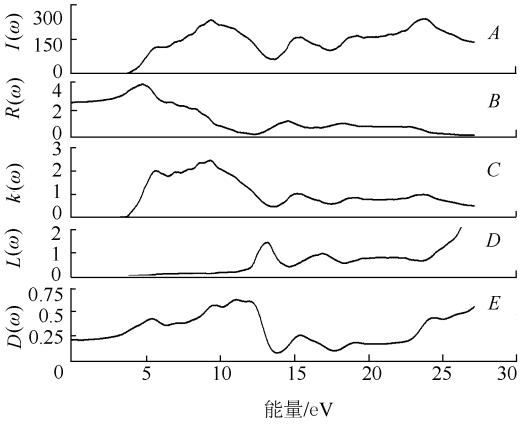


图 7　$PbTiO_3$ 的介电函数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$

利用上面得到的 $PbTiO_3$ 晶体的介电函数的实部和虚部后,计算了 $PbTiO_3$ 晶体其它一些主要的光学性质[11],在图 8 中分别给出. 计算的吸收系数曲线表明,$PbTiO_3$ 晶体的吸收边存在于 3.7 eV附近. 通过类似于上面介电函数虚部的分析,也可以找到对应于吸收系数、消光系数等曲线峰值所对应的电子能态跃迁.



$I(\omega)$—光学吸收系数;$R(\omega)$—折射率;$k(\omega)$—消光系数;$L(\omega)$—能量吸收系数;$D(\omega)$—反射比.

图 8　$PbTiO_3$ 的其它光学参数

4　结 束 语

本文采用了第一性原理中的全电势线性平面波的方法计算了在工业中有重要用途的 $PbTiO_3$ 铁电晶体的顺电相的电学性质和光学性质. 计算得到的 $PbTiO_3$ 晶体的带隙为 1.7 eV 的直接带隙,能带图显示出一些半导体晶体的性质. 分析计算得到的态密度图,得到了关于能带结构的组成信息. 给出了 $PbTiO_3$ 晶体的介电函数实、虚部,吸收系数,消光系数,折射率等光学性质,并分析了与光学性质有关的能带跃迁情况. 这些结果为研究人员利用掺杂等方法改进 $PbTiO_3$ 的电子结构和光学性质提供了理论基础.

参考文献(References)

[1] 陈纲, 廖几理. 晶体物理学基础[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 251−252
Chen Gang, Liao Jili. Basic principles of crystal physics [M]. Beijing: Science Press, 1992: 251−252(in Chinese)

[2] Cohen R E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides [J]. Nature, 1992, 358: 136−138

[3] Piskunov S, Heifets E, Eglitis R I, et al. Bulk properties and electronic structure of $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ perovskites: an ab initio HF/DFT study[J]. Computational Material Science, 2004, 29: 165−178

[4] 顾玉宗, 王献伟. PbTiO3 薄膜的非线光学性质研究[J]. 河南大学学报, 2005, 35: 16−18.
Gu Yuzong, Wang Xianwei. Study on nonlinearity in $PbTiO_3$ film[J]. Journal of Henan University, 2005, 35: 16−18(in Chinese)

[5] Blaha P, Schwaz K, Madsen G, et al. WIEN2K [M]. Vienna: Vienna University of Technology, 2001: 1−109

[6] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made sample[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865−3868

[7] Ghosez P, Cockayne E, Waghmare U V. Lattice dynamics of $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$: a comparative first-principles study [J]. Phys Rev B, 1999, 60: 836−843

[8] Saha S, Sinha T P. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric $BaTiO_3$[J]. Phys Rev B, 2000, 62: 8828-8835

[9] Levine Z H, Allan D C. Quasiparticle caculation of the dielectric response of silicon and germanium[J]. Phys Rev B, 1991, 43: 4187−4207

[10] Perry C H, Khnna B N. Infrared studies of perovskite titanates[J]. Physical Review, 1964, 135: A 408−A 413

[11] Gupta G, Nautiyal T, Auluck S. Optical properties of the compounds of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$[J]. Phys Rev B, 2004, 69: 0521011−0521014

(责任编辑:卢　硕)