

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.01.021

Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 电子结构及 光学性能的第一性原理研究

赵淑令^{1,2}, 沈光先¹

(1. 贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001; 2. 正安县第八中学, 遵义 563400)

摘要: 采用基于密度泛函理论的广义梯度近似方法, 首先对 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 晶体进行几何优化, 计算出相应晶体结构并与实验值对照, 确定方法的可行性, 运用相同的方法进一步研究 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 晶格参数、电子结构及光学性质, 重点对比分析了掺杂前后介电函数的变化情况. 计算结果表明: 所选取的方法计算结果与实验值符合较好, 计算得到 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 晶体为四方相结构, 与 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 相比对称性降低, 介电常数呈下降趋势, 介电峰呈展宽趋势.

关键词: 钛酸锶钡; 第一性原理; 能带结构; 光学性质

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)01-0114-05

The first-principles study of the electronic structure and dielectric properties of Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$

ZHAO Shu-Ling^{1,2}, SHEN Guang-Xian¹

(1. School of Physics and Electron, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;
2. No. 8 Middle School of Zheng'an County, Zunyi 563400, China)

Abstract: The crystal structure of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ was studied by the generalized gradient approximation based on first principles method. Comparisons of the results with experimental values ensure that the method chosen is feasible. The lattice parameters, electrical structure and optical properties of Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ were calculated and analyzed by the same method. The dielectric function was analyzed primarily. The calculated result shows that the structure of Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ is tetragonal phase. Compared with $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$, the symmetry and dielectric constants become lower, and the dielectric peak becomes widened.

Keywords: $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$; First-principles; Energy band structure; Optical properties

1 引言

钛酸钡(BaTiO_3 , BT)自1942年发现具有优良的铁电性能以来一直受到众多科研工作者的关注.

以钛酸钡基制备的钛酸钡陶瓷由于具有较高的介电常数、较低的介质损耗以及高耐压性能而具有较好的发展前景. 但是,其本身也存在一些固有的缺陷,比如:较高的烧结温度增加生产成本,室温下存

收稿日期: 2017-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(10964002, 10974139); 贵州省科学技术基金(黔科合J字[2011]2110); 贵州省教育厅自然科学基金(黔教科[2009]0041); 贵州师范大学博士科研基金

作者简介: 赵淑令(1991-), 女, 贵州遵义人, 硕士, 主要研究方向为原子与分子物理. E-mail: shulingzhao521@foxmail.com

通讯作者: 沈光先. E-mail: 362490965@qq.com

在结构相变严重制约了工作环境. 进一步研发高性能的钛酸钡基陶瓷电容器材料, 满足市场对介电陶瓷的需求具有十分重要的意义.

BaTiO_3 陶瓷掺杂改性的研究目前在实验方面已取得了较好的成果, 但是对各种掺杂改性机理的研究尚不成熟. 近年来, 理论方面的研究开始受到关注^[1-2]. 实验研究一致认为 BaTiO_3 与 SrTiO_3 形成的固溶体钛酸锶钡 ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BST) 具有较高的介电性能、高温可调性^[4-5]. 在理论上, 孔祥兰与何建平等分别运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、光学性质以及有序构型^[5-6]. 大量研究结果表明第一性原理在研究材料的结构与性质中已成为一种较为成熟的研究方法^[7,8]. 但是大量理论方面的研究都是局限于 BaTiO_3 本身及单掺杂研究, 对 Ba 和 Ti 同时取代掺杂的研究报告较少. 本文主要在研究 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的基础上进一步用 Hf 原子取代 Ti 原子, 研究双取代掺杂后晶体的介电性能.

运用基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理方法进一步计算 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 陶瓷晶体结构、态密度、能带结构. 在计算完能带结构后, 根据直接跃迁概率的定义推导出介电函数虚部, 再由克喇末-克朗尼格 (Kramer-Kronig) 色散关系得到介电函数实部, 从而得到介电函数随光子能量的关系^[9-11]. 在计算完介电函数的同时, 本文还进一步给出相应的反射系数、折射系数以及能量损失函数等相关光学性质.

2 模型及理论计算

2.1 模型

钛酸钡的晶体结构如图 1 所示. 立方相的钛酸钡空间点群为 $\text{Pm}/3\text{m}(\text{No. } 221)$, 晶格参数为 $a=b=c=3.999 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. 文中涉及相关原子的价电子态为: $\text{O}-2s^2 2p^4$ 、 $\text{Sr}-4s^2 4p^6 5s^2$ 、 $\text{Ti}-3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 、 $\text{Hf}-5d^2 6s^2$ 、 $\text{Ba}-5s^2 5p^6 6s^2$, 所采用的晶体模型是在立方相晶体的结构上扩建 $2 \times 1 \times 1$ 超晶胞进行原子替换掺杂, 掺杂后晶体结构如图 1 所示.

2.2 理论计算

计算采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法, 以基于 Perdew Bueke Ernzerhof (PBE) 算法的广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 方法处理交换关联函数. 所有工作都

在美国 Accelrys 公司开发的 Material Studio 6.0 晶体材料结构计算软件中 Castep 模块上完成. 在不考虑自旋的情况下, 采用超软赝势 (ultra-soft pseudo potential, USP) 来近似描述价电子与离子实之间的相互作用. 倒易 K 空间中的相关参数选取如下: 平面波截断能选取 380 eV, 第一布里渊区 K 点值取 $6 \times 6 \times 6$. 采用 BFGS 方法对晶体进行几何优化, 原子间的相互作用力收敛标准设置 0.01 eV/\AA , 单原子能量的收敛标准设置为每原子 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$, 原子的最大位移收敛标准设置为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$, 晶体内应力收敛标准设置为 0.02 GPa . 当四个参数均达到或优于收敛标准时, 标志结构优化完成.

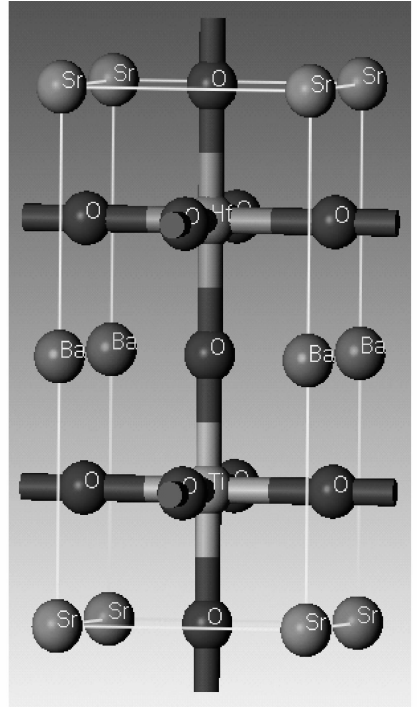


图 1 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的晶体结构
Fig. 1 Crystal structure of Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$

3 结果与分析

3.1 结构优化

为了便于比较方法的可行性, 首先对 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的晶体结构进行几何优化, 与实验值进行对比, 进一步运用相同方法计算 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的晶体结构.

晶体几何优化结果如表 1 所示, 计算得到 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 晶体为四方相结构, 晶格常数为 3.983 \AA , 与文献^[5]运用 GGA/PW91 方法研究的

结果 3.975 Å 相差不大,与实验值 3.930 Å 相差也较小,相对误差仅为 1.34%,不超过 2%,所以本文所采用的方法是合理的. 在 2×1×1 的(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃)

TiO₃ 晶胞结构中用 Hf 取代 Ti 后,晶胞的晶格常数增大,空间点群为 P4/mm (No. 99). 与纯的 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 相比,晶体对称性降低.

表 1 优化后晶体结构

Tab. 1 Structural parameters of crystal after optimizing

晶体	结构参数		对称性
	计算结果	实验结果	
(Ba _{0.5} Sr _{0.5})TiO ₃	$a=b=3.983 \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=\beta=90^\circ$	$a=3.975 \text{ \AA}^{[5]}$, $3.930 \text{ \AA}^{[5,3]}$	P4/mmm (No. 123)
Hf 掺杂(Ba _{0.5} Sr _{0.5})TiO ₃	$a=b=4.172 \text{ \AA}$, $c=4.172 \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=\beta=90^\circ$	—	P4/mm (No. 99)

3.2 能量计算

3.2.1 能带结构 首先计算出(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 的能带结构. 所计算的禁带宽度是从价带最高点

(Valence Band Maximum, 简称 VBM)到导带最低点(Conduction Band Minimum, 简称 CBM)之间的距离. 所计算两种晶体的能带结构如图 2 所示.

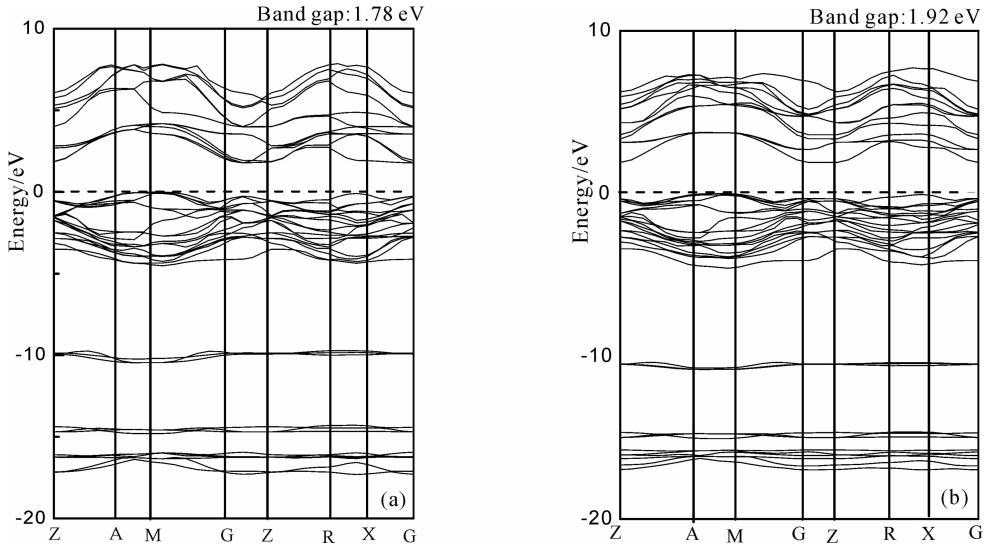


图 2 能带结构 (a) (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃; (b) Hf 掺杂(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃

Fig. 2 The energy band structure of (a) (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃; (b) Hf doped (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃

由图 2(a)可看出, (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 布里渊区域为 Z-A-M-G-Z-R-X-G, 呈现出铁电相的特征, 晶体由顺电相向铁电相转变, 价带顶位于 M 点, 倒带底位于 G 点, 呈现间接带隙半导体特性. (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 后能量范围为 -17~7.9 eV, 其中导带区域为 1.78~7.89 eV, 宽度为 6.10 eV, 价带区域为 -4.52~0 eV, 宽度为 4.52 eV, 禁带宽度 $E_g=1.78 \text{ eV}$. 由图 2(b)可以看出, 在 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 中引入 Hf 后, 价带顶位于 M 点, 倒带底位于 G 点, 还是呈现间接带隙半导体特性, 能量范围约为 -17~7.7 eV, 其中导带区域为 1.92~7.72 eV, 宽度约为 5.79 eV, 价带区域为 -4.57~0 eV, 宽度为 4.57 eV, 禁带宽度 $E_{mg}=1.92 \text{ eV}$. 综上分析可

知, 在 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 中引入 Hf 后导带和价带的能量范围变窄, 导致禁带宽度增大.

3.2.2 态密度 图 3 是 Hf 掺杂(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 的总的态密度和分态密度, 价带部分总的态密度主要是由 O 的 2p 轨道的电子和 Ti 的 3d 电子所贡献, 但 Ti 的 3d 电子所贡献较少. 在导带部分则主要由 Ti 的 3d 轨道电子和 Hf 的 3d 轨道电子所贡献较少.

3.3 光学性质

图 4 是沿(100)方向、(110)方向、(111)方向衍射的 Hf 掺杂(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 晶体的介电函数图, 从图中看出三个方向衍射得到的介电性能随光子能量变化趋势基本保持一致. 从图中看出实部和虚

部分别存在两个介电峰, 实部最大介电峰出现在 3.2 eV 附近, 峰值约为 6.6, 第二处介电峰位置并不明显, 虚部两个介电峰位置距离较近, 第二个峰值较高, 峰值约为 5.9, 出现在 5.7 eV 附近, 实部在 6.6 eV 附近降低为 0, 虚部在 12.0 eV 附近降低为 0.

图 5 是 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 和 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 后的复介电函数随光子能量的变化图, 图中(a)是介电函数实部, (b)介电函数虚部. 当在 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 中掺入 Hf 后, 实部和虚部最高峰的峰值降低较为明显, 且略向高能方向偏移, 第二个峰的峰值增大向低能区偏移较为明显, 可以看出两个峰值在逐渐靠近且趋近于平滑, 即引入 Hf 后介电峰的峰值降低, 介电性能呈下降趋势, 但是宽度呈增大的趋势.

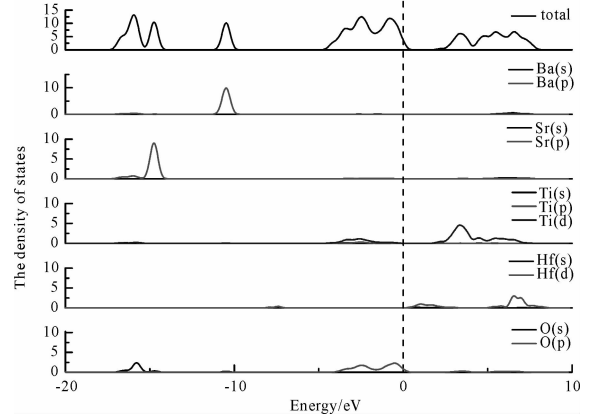


图 3 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 分波态密度
Fig. 3 The partial density of states for the Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$

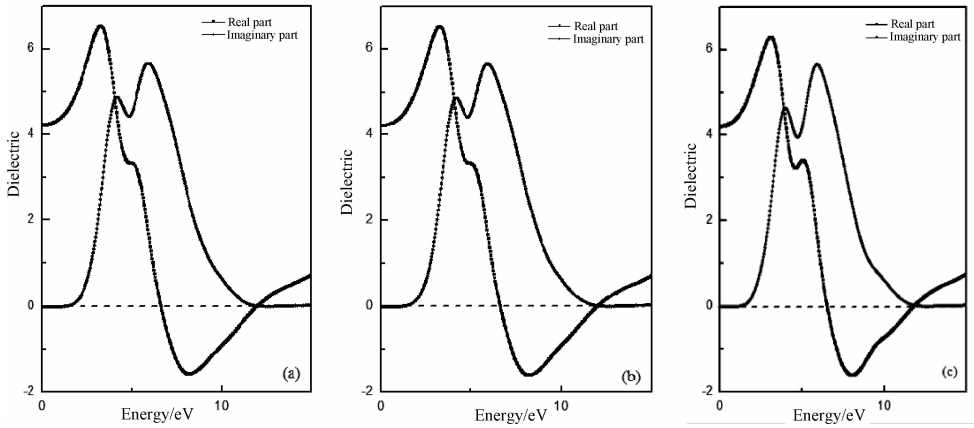


图 4 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的介电函数: (100) 方向(a); (110) 方向(b); (111) 方向(c)
Fig. 4 The dielectric functions of Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$: (a) direction of (100); (b) direction of (110); (c) direction of (111)

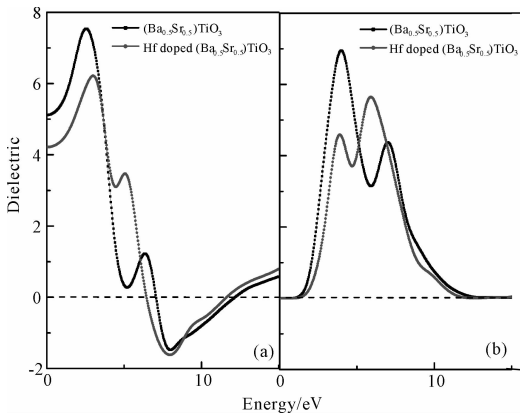


图 5 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 和 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的介电函数: 实部(a); 虚部(b)
Fig. 5 The dielectric functions of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ and Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$: real part (a); imaginary part (b)

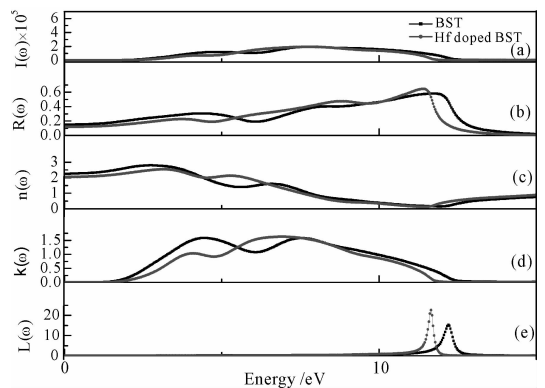


图 6 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 和 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 吸收系数(a); 反射系数(b); 折射率(c); 消光系数(d); 能量损失函数(e)
Fig. 6 Absorption (a), reflectivity (b), refractive indexes (c), extinction coefficients (d) and energy loss functions (e) of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ and Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$

根据计算的介电常数,进一步给出图 6 中(a)、(b)所示的 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 和 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的吸收系数、反射系数、折射系数、消光系数和能量损失函数. 由(a)看出吸收系数能达到 10^5 cm^{-1} 数量级. 掺杂 Hf 对吸收、反射、折射和消光系数在 5 eV 附近都有一定的影响,影响较为明显的位置与图 5 所示介电函数介电峰的位置和介电函数降低为 0 的位置相对应,这主要是由晶体电子轨道相互杂化造成的.

4 结 论

对 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 进行几何优化计算出晶体的晶格参数与实验值吻合较好. 用相同方法进一步计算 Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的晶体结构、能带结构、介电常数,研究结果表明:

(1) Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的晶格参数为 $a=b=4.172 \text{ \AA}$, $c=4.148 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=\beta=90^\circ$, 空间点群为 $P4/\text{mm}(\text{No. } 99)$.

(2) 禁带宽度增大,态密度分析结果显示这主要是由 Ti 的 3d 电子与 Hf 的 5d 电子轨道相互杂化导致的.

(3) Hf 的引入导致实部和虚部介电函数的峰值降低,介电性能下降趋势,但是实部和虚部两个介电峰的位置均相互靠近,介电峰呈展宽趋势,有利于扩大陶瓷材料的温度适用范围. 掺杂对吸收、反射、折射和消光系数都有一定的影响,受影响较为明显的位置与介电函数中介电峰的位置和介电函数降低为 0 的位置相符. 结合晶体结构、能带结构及态密度分析,原子半径差异导致晶体对称性降低和电子轨道相互杂化是影响介电函数和吸收、反射、反射等光学性质的主要原因.

参考文献:

[1] 朱振业,王彪,郑跃,等. 应力作用下铁电超晶格

$\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的结构和极化的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2007, 56: 5986.

[2] 王渊旭,王春雷,钟维烈,等. SrHfO_3 和 SrTiO_3 光学特性的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2004, 53: 214.

[3] Kuo S Y, Liao W Y, Hsieh W F. Structural ordering transition and repulsion of the giant LO-TO splitting in poly crystalline $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ [J]. Phys Rev B, 2001, 64: 2241031.

[4] Li M L, Liang H, Xu M X. Simple oxalate precursor route for the preparation of brain-like shaped barium-strontium titanate: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ [J]. Mater Chem Phys, 2008, 112: 337.

[5] 孔祥兰,侯芹英,苏希玉,等. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2009, 58: 4128.

[6] 何建平,吕文中,汪小红. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 有序构型的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2011, 60: 547.

[7] 张春红,张忠政,邓永荣,等. 稀土(Sc、Y、La)掺杂 CdS 光电性质的第一性原理研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 108.

[8] 詹国富,陈芳琴,朱俊,等. 二氧化铂高压结构相变,弹性和热力学性质的第一性原理计算 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1290.

[9] 李东翔,李瑞琴,覃信茂,等. 第一性原理计算 C 掺杂金红石型 TiO_2 的磁性和光学性质 [J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34: 1155.

[10] 唐士惠,操秀霞,何林,等. 冲击压缩下蓝宝石光学性质的晶向效应 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 810.

[11] 杨云飞,张晋敏,范梦慧,等. B、N 单掺杂 3C-SiC 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34: 1187.

引用本文格式:

中文: 赵淑令,沈光先. Hf 掺杂 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 电子结构及光学性能的第一性原理研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 114.

英文: Zhao S L, Shen G X. The first-principles study of the electronic structure and dielectric properties of Hf doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 114.