

先兆型铁电体 CaTiO_3 的第一性原理研究*

王渊旭**, 苏绚涛, 钟维烈

(山东大学物理系, 济南 250100)

摘要: 在广义梯度近似(GGA)下利用全电势线性化的缀加平面波法(FPLAPW)计算了钛酸钙(CaTiO_3)的电子结构. 将实验测得的晶胞体积记为 V_0 , 计算中所用的晶胞体积记为 V . 当 $V/V_0 = 1.0$ 时, Ti 离子位移为零相应于总能量低能态, 钛酸钙不会发生铁电相变. 但如果其体积膨胀 10%, 则 Ti 离子的位移将导致能量极小值. 这意味着在立方钛酸钙中有发生铁电相变的趋势, 表明在钛酸钙中存在着体积诱发的铁电相变, 即钛酸钙为先兆型铁电体. 态密度在 $V/V_0 = 1.1$ 时, Ti d 电子和 $\text{O}(2)_p$ 电子之间存在强烈的轨道杂化, 这种杂化是出现铁电性的必要条件. 电场梯度的结果也表明了这一点.

关键词: 铁电体; 第一性原理计算

中图分类号: O78 文献标识码: A

1 引言

第一性原理计算已广泛应用于诸多铁电体材料^[1-4]. 这些材料大部分属于 ABO_3 钙钛矿结构. 钙钛矿材料有着丰富的相变行为, 如铁电相变(PbTiO_3 和 BaTiO_3), 反铁电相变(PbZrO_3 和 NaNbO_3). 在 SrTiO_3 ^[5,6] 和 KTaO_3 ^[7,8] 中观测到软模, 而且在低温时介电常数呈现类似于居里-外斯定律的行为, 即显示出将要发生铁电相变的征兆, 但直至最低温度仍不发生铁电相变, 它们被称为先兆型铁电体. 先兆型铁电体的结构与铁电体的很相似, 所以应力或掺杂等易使之成为铁电体. 易于由外界条件诱发铁电性是先兆型铁电体的本质特征之一. 先兆型铁电体中低温时的量子涨落抑制了铁电性, 其顺电态只是借助于量子涨落才得以稳定的, 所以也称为量子顺电体^[9,10].

钛酸钙广泛用于电子陶瓷材料, 并且是处理核废料的一种材料^[11]. 最近 Lemanov 等对钛酸钙的介电行为进行了研究^[12], 他们根据低温时的介电常数的温度特性认为钛酸钙也是一种先兆型铁电体. 本工作研究钛酸钙的电子结构, 以求了解这种先兆型铁电体的微观机制. 根据我们所知, 还没有人对钛酸钙的先兆型铁电性进行过第一性原理研究. 我们用

线性缀加平面波法研究了 Ti 离子沿 [001] 方向移动时钛酸钙发生铁电相变的可能性. 结果表明负压可使钛酸钙转变成铁电体, 即钛酸钙的确是有先兆型铁电体的本质特征.

2 模型选择与计算

我们用基于密度泛函理论的全电势线性缀加平面波(FPLAPW)法进行计算, 对势函数用广义梯度近似(generalized gradient approximation)方法. 我们所使用的程序是 WIEN97^[13]. 相关的计算参数如下: Ca、Ti 和 O 原子的 muffin-tin 球半径分别取为 2.0、2.2 和 1.1 a.u., 控制基函数集大小的收敛参数 RK_{max} 被设为 8.0, 第一布里渊区按 $5 \times 5 \times 5$ 分格并选取 200 个 k 点. 原子坐标 $\text{Ca}(0, 0, 0)$, $\text{Ti}(0.5, 0.5, 0.5)$, $\text{O}(1)(0.5, 0, 0.5)$, $\text{O}(2)(0, 0.5, 0.5)$, $\text{O}(3)(0.5, 0.5, 0)$. 晶格常数 $a = 3.8950 \text{ \AA}$ ($V_0 = a^3$)^[14].

3 结果与讨论

我们首先计算了立方钛酸钙的总能量. 图 1 给出了不同体积下 Ti 离子沿 [001] 方向位移时钛酸钙总能量的变化趋势. 将实验测得的晶胞体积记为 V_0 , 计算中所用的晶胞体积记为 V . 当 $V/V_0 = 1.0$ 时 Ti 离子位移为零相应于低能态, 钛酸钙不会发生铁

* 国家基础研究重点项目资助课题(G1998061408). ** 通讯联系人, Email: wangyx@sdu.edu.cn

电相变.但如果其体积膨胀 10% ,则 Ti 离子的位移将导致能量极小值.这意味着在立方钛酸钙中有发生铁电相变的趋势,这与文献^[12]的实验结果一致,这表明在钛酸钙中存在着体积诱发的铁电相变,即钛酸钙为先兆型铁电体.

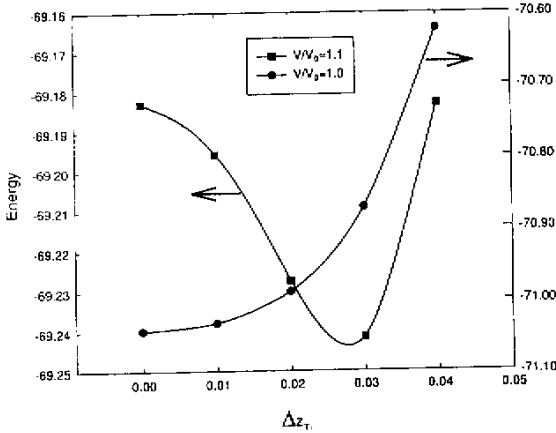


图1 CaTiO₃ 总能量与立方[001]方向 Ti 位移的关系
Fig.1 The total energy of cubic CaTiO₃ as a function of the displacement of the Ti atom in the [001] direction for different volume

图 2 给出了在 $V/V_0 = 1.0$ ($\Delta z = 0.03$) 时钛酸钙的 Ti d 电子和 $\alpha(2)p$ 电子的态密度;图 3 给出了在 $V/V_0 = 1.1$ ($\Delta z = 0.03$) 时 Ti d 电子和 $\alpha(2)p$ 电子的态密度.

比较图 2 和图 3 可以看出,在不同体积下 Ti d 电子和 $\alpha(2)p$ 电子的态密度十分相似,但体积增

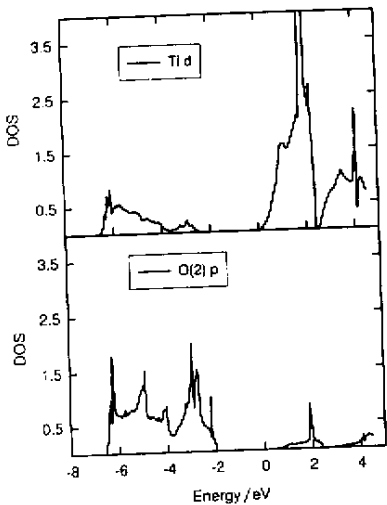


图 2 Ti d 和 $\alpha(2)p$ 电子态密度 ($V/V_0 = 1.0$)
Fig.2 The DOS of Ti d and $\alpha(2)p$ ($V/V_0 = 1.0$)

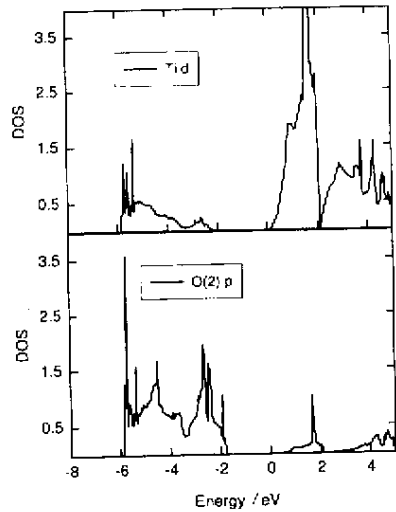


图 3 Ti d 和 $\alpha(2)p$ 电子态密度 ($V/V_0 = 1.1$)
Fig.3 The DOS of Ti d and $\alpha(2)p$ ($V/V_0 = 1.1$)

大 10% 后态密度比原体积时的态密度要高得多.在 $V/V_0 = 1.0$ 时 Ti d 电子和 $\alpha(2)p$ 电子之间有微弱的杂化相互作用,但同 $V/V_0 = 1.1$ 相比杂化程度要小得多.即在 $V/V_0 = 1.1$ 时 Ti d 电子和 $\alpha(2)p$ 电子之间存在强烈的轨道杂化.对典型的钙钛矿 ABO₃ 型铁电体(如钛酸钡、钛酸铅)第一性原理研究表明,其中 B 的 d 电子和 O 的 p 电子之间有强烈的杂化,而且这种杂化是出现铁电性的必要条件^[1].钛酸钙体积增大 10% 后电子结构具有同样的特点,说明它有出现铁电性的趋势.这同图 1 所示总能量的结果相一致.

因为电场梯度(EFG)依赖于原子核的位置和电荷密度,所以我们可以用密度泛函理论下计算它.对一些材料电场梯度通常被用来作为分析相变的重要依据.特别是同相变紧密相关的原子的电场梯度可以给出相变的重要信息.我们计算了不同体积下钛酸钙各个原子的电场梯度.表 1 给出了我们计算的结果.

从表 1 我们可以看出不同体积下 $\alpha(2)$ 的电场梯度有不同的值和符号($\Delta z = 0.02$), $V/V_0 = 1.0$ 时为正,而 $V/V_0 = 1.1$ 时为负. $V/V_0 = 1.1$ 时随 Ti 离子位移的增大 $\alpha(2)$ 的电场梯度从正变负. Ti 离子处于某个位置, $\alpha(2)$ 的电场梯度会接近零,此时对应铁电相变.可以认为 Ti d 电子和 $\alpha(2)p$ 电子之间存在强烈的轨道杂化抑制了短程排斥力使铁电畸变得以稳定存在.

表 1 不同体积下 Ti 沿 [001] 方向位移时钛酸钙各个原子位置的电场梯度(单位: $10^{17} \text{V}/\text{cm}^2$)

Table 1 Electric field gradients at the different sites obtained in the [001] direction at two volumes.

	$V/V_0 = 1.0$				$V/V_0 = 1.1$			
Δz	0	0.02	0.04	0	0.02	0.03	0.04	
Ca	0	-0.055	-0.209	0	-0.051	-0.111	-0.191	
Ti	0	-0.166	-0.725	0	-0.203	-0.395	-0.729	
$\alpha(1)$	0.01	0.123	0.385	0.1	1.168	1.269	1.378	
$\alpha(2)$	0.01	-0.352	-1.333	0.1	0.712	0.27	-0.313	

为更好地理解 $\alpha(2)$ 电场梯度变化的起源,有必要将对电场梯度的贡献分为来自“丸盒”球内和其它部分的贡献.在全电势线性叠加平面波法中,来自球内的贡献可以表达为:

$$V_{zz}^{MT} = 2 \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{1/2} \int_0^R \frac{\rho_{20}(r) r^2}{r^3} dr$$

其中, $\rho_{20}(r)$ 为 $L=2, M=0$ 的电荷密度.对 $\alpha(2)$ 来说,93% 的贡献来自球内.为了理解电场梯度的正负性起源,我们应分析电荷的非对称性,

$$\Delta n_p = (n_{p_x} + n_{p_y}) - n_{p_z}$$

$$\Delta n_d = (n_{d_{xy}} + n_{d_{x^2+y^2}}) - \frac{1}{2}(n_{d_{xz}} + n_{d_{yz}}) - n_{d_z^2}$$

$V/V_0 = 1.0$ 时, Ti 离子沿 [001] 方向的位移会增加氧原子在 z 方向的 p 电子即 n_{p_z} , Δn_p 变为负,电场梯度获得一个负的贡献.但 $V/V_0 = 1.1$ 时情况则有所不同.因为 Ti d 电子和 $\alpha(2)$ p 电子之间存在强烈的轨道杂化,氧原子的 x 、 y 、 z 方向电子配对形成共价相互作用,所以氧原子 x 方向和 y 方向的 p 电子(n_{p_x} 和 n_{p_y})也会增大. Δn_p 变为正,电场梯度获得一个正的贡献.所以当 Ti 离子的位移处于一定值时, $\alpha(2)$ 的电场梯度会变为零,此时系统处于铁电基态.

概言之,本文通过第一性原理的计算,从总能量、态密度和电场梯度三个方面,确定了钛酸钙晶体可借助负压诱发铁电态,从微观上说明了这种先兆

型铁电体的特征.

参 考 文 献

- [1] Ronald E Cohen. *Nature*, 1992, **358**: 136
- [2] David Vanderbilt. *Journal of the Korean Physical Society*, 1998, **32**: S103
- [3] King-Smith R D, David Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**: 5828
- [4] Wegrich K H. *Ferroelectrics*, 1990, **104**: 183
- [5] Stirling W, Currat R. *J. Phys. C*, 1976, **9**: L519
- [6] Denisov V, Mavrin B, Podobedov V, Scott J F. *J. Raman Spectrosc*, 1983, **14**: 276
- [7] Vogt H, Uwe H. *Phys. Rev. B*, 1984, **29**: 1030
- [8] Perry C H, Currat R, Buhay H, Migoni R M, Stirling W G, Axe J D. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**: 8666
- [9] Müller K A, Burkard H. *Phys. Rev. B*, 1979, **19**: 3593
- [10] Zhong W, Vanderbilt D. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**: 5047
- [11] Ringwood A E, Kesson S E, Reeve K D, Levins D M, Ramm E J. in *Radioactive Waste Forms for the Future*, Edited by Lutze W, Ewing R C. Elsevier, Amsterdam, 1988. 233
- [12] Lemanov V V, Sotnikov A V, Sminova E P, Weihnacht M, Kunze R. *Solid State Commun.*, 1999, **110**: 611
- [13] Blaha P, Schwarz K, Luitz J. WIEN97, Vienna University of Technology 1997.
- [14] Kennedy B J, Howard C J, Chakoumakos B C. *J. Phys. Condens. Matter*, 1999, **11**: 1479

Electronic Structure of Incipient Ferroelectric CaTiO_3 *

Wang Yuanxu **, Su Xuantaο , Zhong Weilie
(Physics Department , Shandong University , Ji'nan 250100)

Abstract CaTiO_3 is widely used in electronic ceramic materials , it is also a key component of Synroc , a synthetic rock form used to immobilize nuclear waste. There has been considerable interest in the structure phase transitions of this typical perovskite oxide. As reported by Kennedy *et al.* , CaTiO_3 is orthorhombic with space group Pbnm below 1380 K and belongs to another orthorhombic space group Cmcm between 1380 K and 1500 K. At 1500 K , it transforms into tetragonal with space group I4/mcm. Above 1580 K , it becomes cubic with space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Lemanov *et al.* measured the dielectric properties of CaTiO_3 at low temperature , and classified it as an incipient ferroelectric or a quantum paraelectric. CaTiO_3 is called a " higher " quantum paraelectric because its dielectric constant saturates at higher temperature than that for other quantum paraelectrics such as SrTiO_3 and KTaO_3 . To understand the physics underlying these properties , first - principles calculation of the electronic structure is desirable.

In order to understand the tendency of the CaTiO_3 cubic perovskite to suffer a ferroelectric transition , we calculated the electronic properties of CaTiO_3 for different displacement of Ti in the [001] direction. At the experiment equilibrium volume ($V/V_0 = 1.0$) , CaTiO_3 is not energetically favored with the proposed ferroelectric distortion. However , with a 10% volume expansion ($V/V_0 = 1.1$) , the same displacement results in a shallow , but well defined double well. It implies that there is a tendency to ferroelectricity in cubic CaTiO_3 crystal. This is consistent with the experimental results that point out that CaTiO_3 is an incipient ferroelectric. From our calculation , the ferroelectric state can be induced by a negative pressure. The DOS of Ti d and O p at $\Delta z = 0.03$ for $V = V_0$ shows there is a weak hybridization between Ti d and O p. While for a 10% volume expansion , this hybridization becomes stronger. Like other perovskites , it is this hybridization between Ti 3d and O 2p that weakens the short range repulsions and stabilizes the ferroelectricity. The strong hybridization implies that the interaction between Ti and O is highly covalent. This is consistent with the analysis of the total energy.

From the calculated total energy , it is shown that CaTiO_3 has a tendency to a ferroelectric state in which the atom Ti displaces in the [001] direction. An analysis of the DOS and electric field gradients reveals that there is a hybridization between Ti 3d and O 2p. This hybridization is essential leading to the incipient ferroelectricity.

Key word Ferroelectrics , First principle calculation

* Project supported by the State Key Program of for Basic Research of China (G1998061408).

** To whom correspondence should be addressed , Email : wangyx@sdu.edu.cn