

研究简报 ·

## KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 电子结构的第一性原理研究

王渊旭\* 赵明磊 王春雷\*

(山东大学物理学院 济南 250100)

**摘要** 用全电势线性缀加平面波法(HLAPW)计算了 KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 铁电相和顺电相的态密度、能带结构. 通过对两相态密度的对比分析我们发现在铁电相, 钽原子的 d 电子和氧原子的 2p 电子以及铌原子 d 电子与氧原子的 2p 电子之间存在强烈的轨道杂化, 对能带的分析也得出同样的结论. 这种轨道杂化对 KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 铁电性的稳定有着重要的意义. 钽原子在四方铁电体 KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 中的作用与在纯钽酸钾中的作用有明显的差别.

**关键词** 电子结构, 铁电体, 第一性原理

## First Principles Study on Electronic Structure of KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>

WANG, Yuan-Xu\* ZHAO, Ming-Lei Wang, Chun-Lei

(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The full potential linearized augmented plane wave method within the generalized gradient approximation was used to calculate electronic structure of ferroelectric and paraelectric KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>. We calculated the density of states and band structure. From the density of states analysis, it is shown that the hybridization between B(Ta, Nb) d and O p is very important to the ferroelectric stability of KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>. This is consistent with the analysis of band structure.

**Key words** electronic structure, ferroelectrics, first-principles

KNbO<sub>3</sub> 是一种典型的铁电体. 在温度下降的过程中它相继发生三个相变:  $m3m(O_h) \rightarrow 4mm(C_{4v}) \rightarrow mm2(C_{2v}) \rightarrow 3m(C_{3v})$ . KTaO<sub>3</sub> 是一种量子顺电体. 当  $x$  比较大时, 固溶体 KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 和 KNbO<sub>3</sub> 具有相同的相变序列, 而当  $x = 0.02$  时三个相变成为一个相变<sup>[1]</sup>. 由于它的重要应用前景(如用作光折变材料<sup>[2]</sup>)及有趣的相变行为, 人们对它进行了许多研究. 彭毅萍等<sup>[3]</sup>计算了 KTa<sub>0.56</sub>Nb<sub>0.44</sub>O<sub>3</sub> 的四方铁电结构和其中 B 位离子(Ta 和 Nb)的平衡分布. 为揭示 Nb, Ta 和 O 在钽铌酸钾的铁电性中发挥的作用, 有必要对它进行第一性原理研究. 我们用全电势线性缀加平面波法(HLAPW)对它在铁电相和顺电相的电子结构进行了第一性原理计算. 对钽铌酸钾铁电性起源这一问题进行了探讨.

### 1 方法及结构参量

本工作的计算是用 HLAPW 方法进行的, 在密度泛函理

论中采用了广义梯度近似. 我们使用的是 WIEN97<sup>[4]</sup>程序包. 由于 KTa<sub>0.56</sub>Nb<sub>0.44</sub>O<sub>3</sub> 和 KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 相近的结构和成分比, 因此我们将一个 KTaO<sub>3</sub> 晶胞与一个 KNbO<sub>3</sub> 晶胞沿[001]方向叠加构建超晶胞 K<sub>2</sub>TaNbO<sub>6</sub>. 我们采用 Hewat 等<sup>[5]</sup>用中子衍射方法测得的晶体结构参数. 其中 (Ta, Nb) = -0.012c, a = b = 7.5728 a. u., c = 15.1456 a. u..

### 2 结果与讨论

图 1(a) 和 (b) 分别给出了 KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 在顺电相与铁电相的态密度图. 我们首先注意钽原子的 d 电子态密度在顺电相和铁电相中的差别, 尖锐的态密度峰从 -7 eV(顺电相)移到了 -5.5 eV(铁电相), 并且在铁电相中 -5.5 eV 附近 Ta d 电子态密度峰积分值更高. 这说明在铁电相中更多的 Ta d 电子参与了和氧原子 2p 电子的轨道杂化. 铌原子的态密度在两相中的差别也是明显的, 顺电相中 Nbd 电子的态密度

\* E-mail: wangyx@sdu.edu.cn

Received December 27, 2002; revised May 11, 2003; accepted May 25, 2003.

国家重点基础研究规划项目(No. G1998061408)和山东大学青年科学基金资助课题.

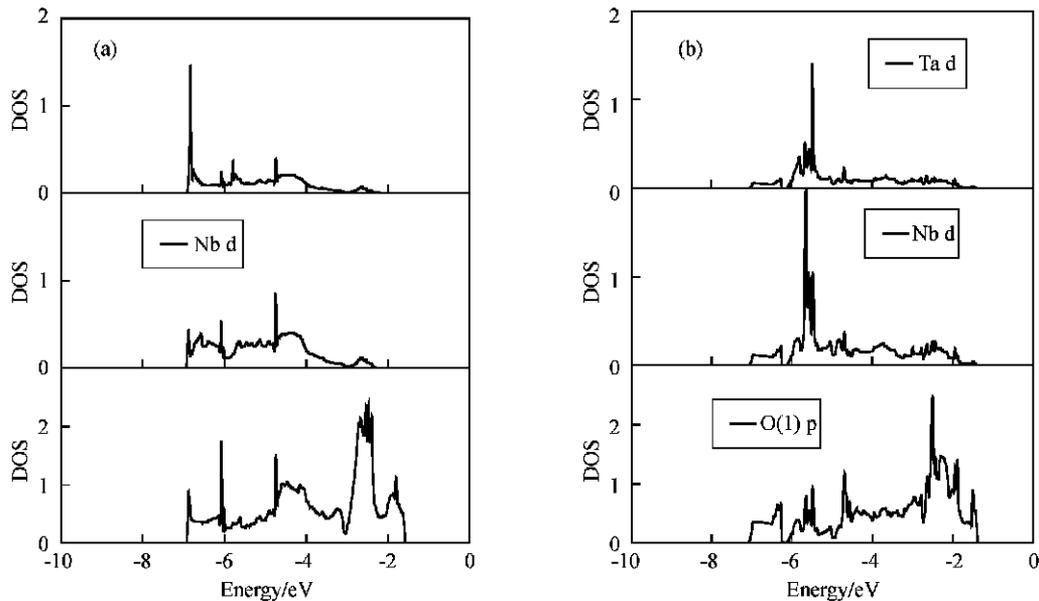


图1  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  顺电相 (a) 和铁电相 (b) 态密度图

Figure 1 DOS of paraelectric (a) and ferroelectric (b)  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

比较低且没有比较高的峰值,而在铁电相  $-5.5$  eV 附近却有一个比较尖锐的态密度峰。这意味着更多的 Nb d 电子参与了 Nb—O 轨道杂化。铁电相态密度的另外一个特点是钽原子和铌原子的 d 电子尖锐峰都处于  $-5.5$  eV 处。这就是说,与顺电相比,钽原子和铌原子处于同一能量级的 d 电子急剧增加,因此铁电相中 B (Ta 和 Nb)—O 之间的轨道杂化更强。通过对态密度的分析我们可以看出铁电体  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  中,在 B 位离子(钽原子和铌原子)和氧原子之间存在强烈的 d-p 轨道杂化,这种轨道杂化削弱了短程排斥力使铁电性得以稳定。简言之,在钽铌酸钾的铁电性中钽原子和铌原子有着同等重要的作用。

$\text{KTaO}_3$  和  $\text{KNbO}_3$  的结构十分相似,  $\text{KNbO}_3$  是铁电体,  $\text{KTaO}_3$  是量子顺电体。Postnikov 等<sup>[6]</sup>研究了它们的电子结构和态密度。由于 Nb 离子的位移,在铌酸钾价带底部出现了由 O 2p 和 Nb 4d 态形成的键合峰。而在钽酸钾中则没有这个峰。原因可能是 Ta 离子较 Nb 离子大, Ta—O 键的共价部分比较饱和, Ta 相对于氧八面体的位移在能量上并不有利。已知在  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  等钛酸盐铁电体中, O 2p 与 Ti 3d 态的电子的杂化是铁电性的必要条件,因此这里的 O 2p 与 Nb 4d 杂化处于同样的地位。

将我们对钽铌酸钾的计算结果与钽酸钾<sup>[6]</sup>进行比较,可以看出钽原子在两种晶体中有着不同的行为。这种差别主要来源于钽酸钾和钽铌酸钾晶体结构上的差异。众所周知,钙钛矿型铁电体中,晶胞体积对其铁电性的存在起着十分重要的作用。纯钽酸钾的晶格常量  $a = 7.53$  a. u.<sup>[7]</sup>,而钽铌酸钾的晶格常量  $a = 7.5728$  a. u.。在钽铌酸钾中晶胞体积的增大给钽原子更大的活动空间。换言之, Ta—O 键共价部分饱和程度比纯钽酸钾中的要低,因此在钽铌酸钾中钽原子的位移在

能量上是有利的。

图 2(a) 和 (b) 分别给出了  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  的两相能带结构。从图中我们可以看出铁电相和顺电相的能带结构比较相似,但顺电相能带的弥散性比较大。图 2(b) 中从  $-7$  eV 到  $-2$  eV 之间存在许多能带。和图 1 比较可知,它们主要是氧原子的 p 电子,部分地来自于钽和铌的 d 电子,因为在铁电相态密度中  $-5.5$  eV 附近,钽原子和铌原子的 d 电子同时出现一个态密度峰。这些能带 ( $-7 \sim -2$  eV) 互相交叠且弥散性比较小,这意味着在铁电相中 B (Ta, Nb) d-O p 轨道杂化比较显著。两相能带的另外一个差异是在铁电相的能带中,价带顶部和导带底部之间的带隙比较小,即在铁电相中导带向价带更靠近。导带中主要是钽原子和铌原子的 d 电子,而价带中主要是氧原子的 p 电子,这一点也表现出在铁电相中 B (Ta, Nb) d-O p 杂化比顺电相中更显著。David<sup>[8]</sup>给出了  $\text{KTaO}_3$  和  $\text{KNbO}_3$  能带结构。它们的主要差别是在钽酸钾中带隙比铌酸钾大  $0.6$  eV。比较大的带隙表明了钽酸钾中铁电性是不存在的。在钽铌酸钾中较小的带隙意味着铁电性的存在。

### 3 结论

我们用第一性原理方法计算了  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  的电子结构,即态密度和能带。顺电相和铁电相  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  的态密度和能带有明显的差异。通过对态密度和能带结构的分析,我们认为在 B (Ta, Nb) d 电子和 O p 电子之间存在很强的轨道杂化,这种轨道杂化对  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  的铁电性的存在和稳定有着十分重要的作用。与纯钽酸钾相反,钽原子在钽铌酸钾的铁电性中有着和铌原子同样重要的作用。

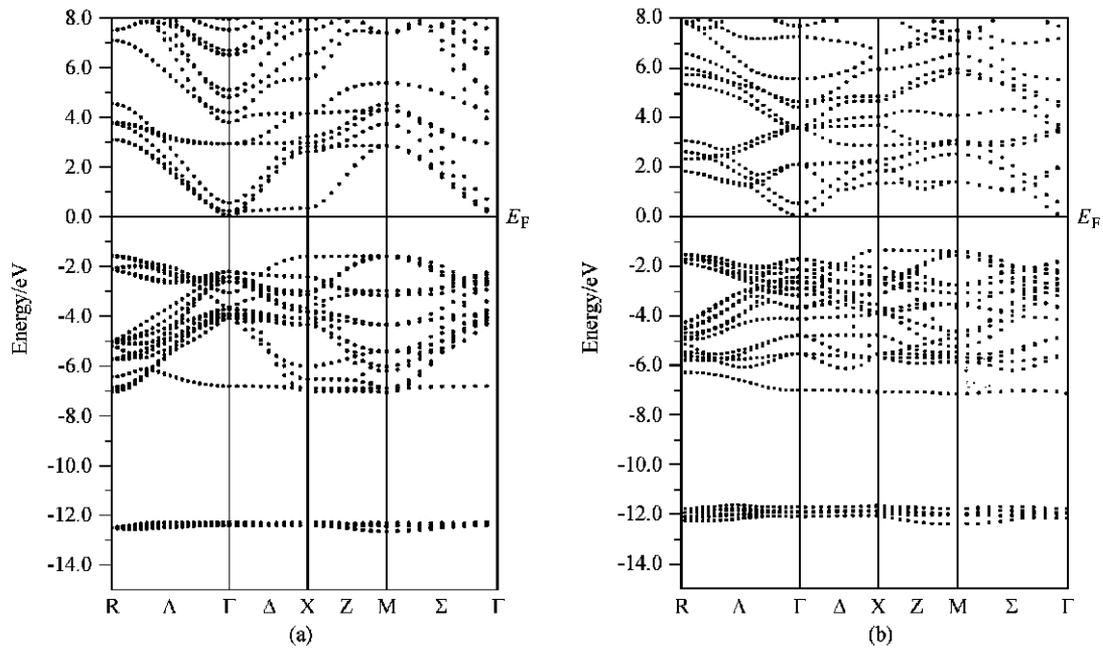


图2 顺电相(a)铁电相(b)的能带

Figure 2 Band structure of paraelectric phase (a) and ferroelectric phase (b)

## References

- 1 Fortana, M. D.; Bouziane, E.; Kugel, G. E. *J. Phys. : Condens. Matter.* **1990**, *2*, 8681.
- 2 Wang, J.; Guan, Q.; Lin, Y.; Wei, J.; Wang, D.; Lian, Y.; Yang, H.; Ye, P. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2761.
- 3 Peng, Y.-P.; Wang, Y.-X.; Zhang, L.; Zhang, P.-L.; Zhong, W.-L. *Acta Phys. Sinica* **2000**, *49*, 1140 (in Chinese). (彭毅萍, 王渊旭, 张磊, 张沛霖, 钟维烈, 物理学报, **2000**, *49*, 1140.)
- 4 Blaha, P.; Schwarz, K.; Luitz, J. *WIEN97*, Vienna University of Technology, Vienna, **1997**.
- 5 Hewat, A. W.; Rouse, K. D.; Zaccari, G. *Ferroelectrics* **1972**, *4*, 153.
- 6 Postnikov, A. V.; Neumann, T.; Borstel, G.; Methfessel, M. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 5910.
- 7 Andrews, S. R. *J. Phys. : Condens. Matter.* **1985**, *18*, 1357.
- 8 David, J. S. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 176.

(A0212271 SHEN, H.; ZHENG, G. C.)