

研究简报 ·

KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 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 (FLAPW) 计算了 KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 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_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 铁电性的稳定有着重要的意义. 钽原子在四方铁电体 KTa_{1-x}Nb_xO₃ 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_{0.5}Nb_{0.5}O₃

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_{0.5}Nb_{0.5}O₃. 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_{0.5}Nb_{0.5}O₃. This is consistent with the analysis of band structure.

Key words electronic structure, ferroelectrics, first-principles

KNbO₃ 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: $m3m(O_h) \rightarrow 4mm(C_{4v}) \rightarrow mm2(C_{2v}) \rightarrow 3m(C_{3v})$. KTaO₃ 是一种量子顺电体. 当 x 比较大时, 固溶体 KTa_{1-x}Nb_xO₃ 和 KNbO₃ 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^[1]. 由于它的重要应用前景 (如用作光折变材料^[2]) 及有趣的相变行为, 人们对它进行了许多研究. 彭毅萍等^[3] 计算了 KTa_{0.56}Nb_{0.44}O₃ 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 (FLAPW) 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 FLAPW 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^[4] 程序包. 由于 KTa_{0.56}Nb_{0.44}O₃ 和 KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 相近的结构和成分比, 因此我们将一个 KTaO₃ 晶胞与一个 KNbO₃ 晶胞沿 [001] 方向叠加构建超晶胞 K₂TaNbO₆. 我们采用 Hewat 等^[5] 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_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 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 Nb d 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.

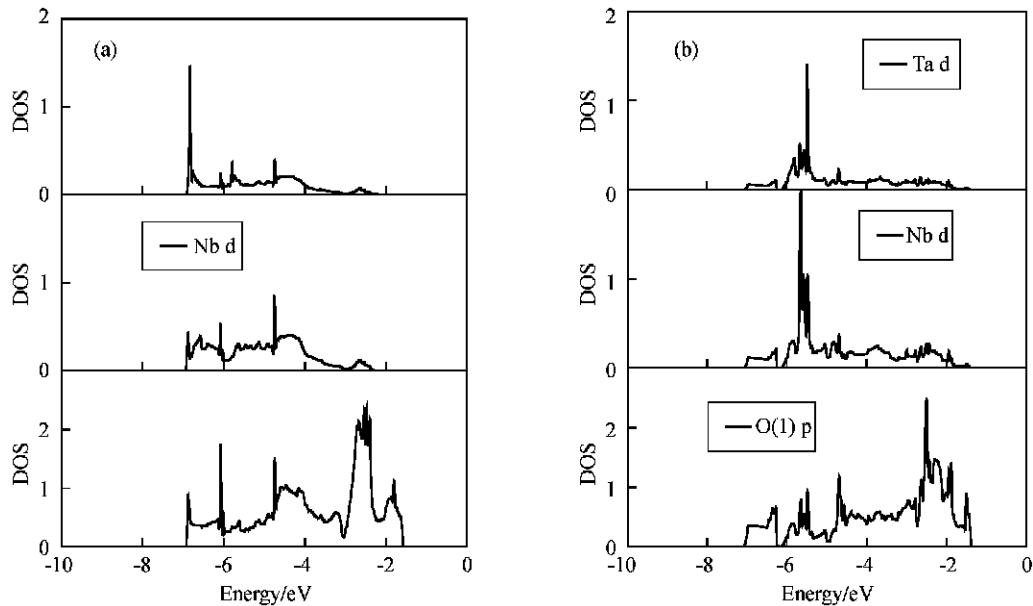


图1 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 顺电相(a)和铁电相(b)态密度图

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。

KTaO_3 和 KNbO_3 的结构十分相似, KNbO_3 是铁电体, KTaO_3 是量子顺电体。Postnikov 等^[6]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 BaTiO_3 和 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^[6]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.^[7],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^[8]给出了 KTaO_3 和 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。

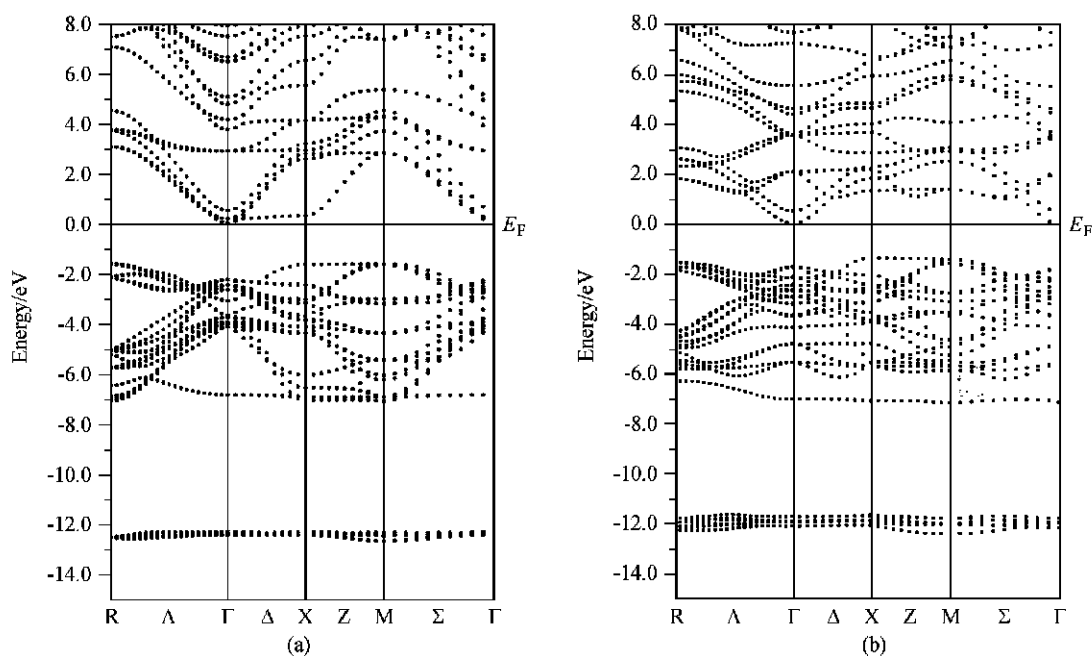


图2 顺电相(a)铁电相(b)的能带

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

References

- Fortana, M. D.; Bouziane, E.; Kugel, G. E. *J. Phys. : Condens. Matter.* **1990**, *2*, 8681.
- Wang, J.; Guan, Q.; Lin, Y.; Wei, J.; Wang, D.; Lian, Y.; Yang, H.; Ye, P. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2761.
- 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.)
- Blaha, P.; Schwarz, K.; Luitz, J. *WIEN97*, Vienna University of Technology, Vienna, **1997**.
- Hewat, A. W.; Rouse, K. D.; Zaccari, G. *Ferroelectrics* **1972**, *4*, 153.
- Postnikov, A. V.; Neumann, T.; Borstel, G.; Methfessel, M. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 5910.
- Andrews, S. R. *J. Phys. : Condens. Matter.* **1985**, *18*, 1357.
- David, J. S. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 176.

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