

The Crystal Structure and Electronic Structure of Ferroelectric PbTiO₃: A Hybrid Functional Approach

Peng Wang, Ju Zhou, Tianyi Cai, Sheng Ju

College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou Jiangsu
Email: 20144208061@stu.suda.edu.cn

Received: May 8th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

Based on the hybrid functional theory, we investigated the effect of the long range Hartree-Fock term on the crystal structure and electronic structure of ferroelectric PbTiO₃. It is found that the band gap based on the PBE exchange correlation potential with α of 0.325 is in agreement with experimental result. In addition, we studied the influence of α on the crystal structure with PBE and PW exchange correlation potential, respectively. We found that PW could give a reasonable crystal structure when α is around 0.2. The band gap here, however, is less than the experimental value. Therefore, these findings indicate that the hybrid functional approach may be not suitable for ferroelectric PbTiO₃.

Keywords

Band Gap, Hybrid functional, First Principles, PbTiO₃

铁电材料PbTiO₃晶体结构和电子结构的杂化泛函研究

王 鹏, 周 琺, 蔡田怡, 雒 胜

苏州大学物理与光电·能源学部, 江苏 苏州
Email: 20144208061@stu.suda.edu.cn

收稿日期: 2017年5月8日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

摘 要

基于杂化泛函理论, 我们考察了长程Hartree-Fock项在交换关联势中所占比例(α)对铁电材料PbTiO₃晶

体结构和电子结构的影响。我们发现基于PBE交换关联势, 当 α 等于0.325时杂化泛函所得的带隙值与实验结果相吻合。另外, 基于PBE和PW交换关联势我们分别研究了 α 对晶体结构的影响, 基于PBE交换关联势的结果与实验值相差较大。而基于PW交换关联势的计算表明, 当 α 等于0.2时, 计算所得到的晶体结构与实验结果比较吻合, 但此时带隙值却小于实验值。这些结果表明杂化泛函对于铁电材料 PbTiO_3 的适用性还有待商榷。

关键词

带隙, 杂化泛函, 第一性原理, PbTiO_3

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钙钛矿型的铁电氧化物, 如 PbTiO_3 和 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 固溶体, 均属于电子陶瓷材料, 其具有铁电性及大的压电响应和高介电常数等相关机电性能[1]。由于其优越的性能, 铁电钙钛矿氧化物在器件方面的应用已引起广泛地关注, 如高密度非易失性随机存取存储器、传感器、机电设备等[2] [3]。

第一性原理计算方法在预测材料性质方面起着非常重要的作用。虽然传统的基于局域密度近似[4]和广义梯度近似[5]的计算方法可以较好地预测材料基态的物理性质, 但计算得到的带隙与实验值并不符合。最近人们已经应用杂化泛函理论来研究一些氧化物[6]的物理性质, 包括 VO_2 、 V_2O_3 、 Ti_2O_3 、 LaTiO_3 和 YTiO_3 等, 而且得到与实验比较吻合的结果[7] [8] [9] [10]。然而, 对于铁电材料而言, 基于杂化泛函的第一性原理研究还比较少。本文以铁电材料 PbTiO_3 为例, 利用杂化泛函理论研究其块体材料的晶体结构和电子结构。我们发现基于 PBE 交换关联势, 当长程 Hartree-Fock 关联项为 0.325 时杂化泛函所得的带隙值与实验结果相吻合。基于 PBE 交换关联势所得的晶体结构与实验值相差较大, 而基于 PW 交换关联势的计算表明, 当长程 Hartree-Fock 关联项等于 0.2 时, 杂化泛函所得的晶体结构与实验结果比较吻合, 但此时带隙值小于实验值。

2. 计算方法

我们使用基于投影缀加平面波方法(PAW)的第一性原理软件包 VASP [11] [12]。采用基于 PBE [13] 和 PW [14]交换关联势以及考虑长程 Hartree-Fock 项作用的杂化泛函方法[15]来研究 PbTiO_3 的晶体结构和电子结构。我们考虑 $\text{Pb}6s^26p^24$ 个价电子, $\text{Ti}4d^35s^14$ 个价电子, $\text{O}2s^2p^46$ 个价电子的贡献。平面波截断能量为 600 eV。k 点网格为 $6 \times 6 \times 6$ 。收敛标准为 10^{-5} eV。在杂化泛函理论中, 我们用 Hartree-Fock 交换项来替换部分短程的 PBE(PW)交换势, 具体表达式如下:

$$E_{\text{xc}}^{\text{Hybrid}} = \alpha E_{\text{x}}^{\text{HF}} + (1 - \alpha) E_{\text{x}}^{\text{PW/PBE}} + E_{\text{c}}^{\text{PW/PBE}} \quad (1)$$

其中 α 是 Hartree-Fock 项所占比例。在计算过程中, 我们考察不同 α 值对 PbTiO_3 电子结构和晶体结构的影响, 寻找与实验相符合的 α 值。

3. 计算结果与讨论

图 1 为 PbTiO_3 的晶体结构图。左图为铁电相, 右图为顺电相。其中黑色为 Pb 元素, 蓝色为 Ti 元素, 红色为 O 元素。表 1 为 PbTiO_3 晶体结构的实验值[16]。

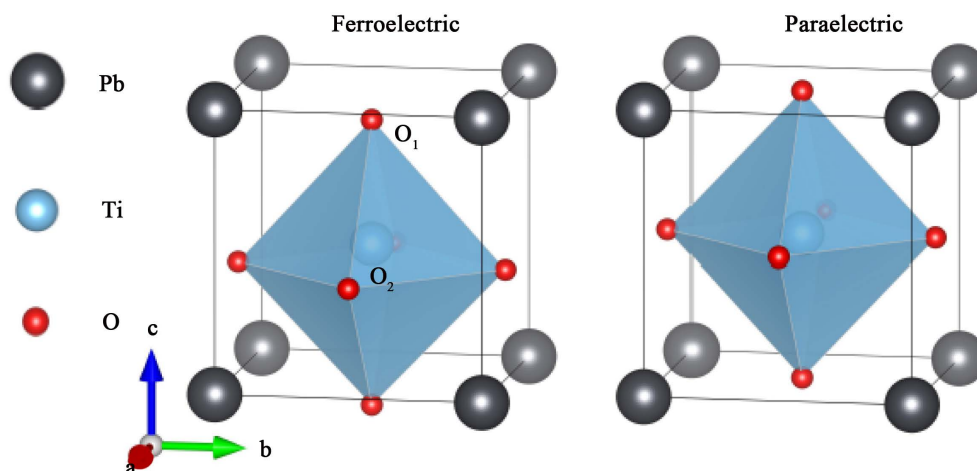


Figure 1. The crystal structure of PbTiO_3 : the left is ferroelectric phase, the right is paraelectric phase (Pb, Ti, O are located in corner, body center, face center, respectively)

图 1. PbTiO_3 的晶体结构图：左图为铁电相，右图为顺电相(Pb, Ti, O 分别位于顶点，体心和面心)

Table 1. The experimental value of PbTiO_3 crystal structure

表 1. PbTiO_3 晶体结构实验值

	a (Å)	c/a	Pb	Ti	O_1	O_2
实验值[16]	3.904	1.065	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.872)	(0, 0.5, 0.379)

我们在实验的晶体结构[16]下利用基于 PBE 交换关联势的杂化泛函理论，研究长程 Hartree-Fock 库伦关联项(α)对铁电材料 PbTiO_3 带隙的影响，如图 2 所示，其中红色虚线为实验值[17]。从图中我们发现，计算所得的带隙值随 α 值的增大而增大，当 α 为 0.325 时带隙值与实验值较为接近。图 3 是此时计算得到的 PbTiO_3 总态密度和分波态密度。我们发现基于 PBE 交换关联势的杂化泛函理论在带隙计算上的优势非常明显，选用合适的 α 值，可得到与实验值十分吻合的计算结果。

基于 PBE 交换关联势的杂化泛函理论我们进一步研究 α 的选取对晶体结构计算的影响。如表 2 所示，随着 α 值的增大，晶格常数 a 逐渐减小，与实验值差距逐渐拉大，而 c 逐渐减小，与实验值越来越接近，但仍大于实验值，因此计算得到的 c/a 的值始终大于实验值。显然利用 PBE 交换关联势的杂化泛函计算得到的晶体结构与实验值相差较大，因此我们利用 PW 交换关联势的杂化泛函对 PbTiO_3 的晶体结构进行计算。如表 3 所示，随着 α 值的逐渐增大，计算得到的晶格常数 a 值逐渐减小而 c 值逐渐增大， c/a 的值也因此逐渐增大，当 α 增加至 0.2 时，计算得到的 c/a 的值与实验值比较吻合，其晶体结构数据见表 4。另一方面，能带结构计算结果显示，随着 α 值的逐渐增大，带隙值也逐渐增大。当 $\alpha = 0.2$ 时，带隙值约为 2.46 eV，这远小于实验值。而选取 α 值 0.35 时，计算所得的带隙值与实验值较为吻合(3.35 eV)，但其晶格常数与实验值相差较大。综上所述，晶体结构和电子结构的计算结果表明杂化泛函对于铁电材料 PbTiO_3 性质的计算的适用性还有待商榷[18]。

4. 总结

基于杂化泛函理论，我们考察了长程 Hartree-Fock 项在交换关联势中所占比例(α)对铁电材料 PbTiO_3 晶体结构和电子结构的影响。我们发现基于 PBE 交换关联势，当 α 等于 0.325 时杂化泛函所得的带隙值与实验结果相吻合。另外，基于 PBE 和 PW 交换关联势我们分别研究了 α 对晶体结构的影响，基于 PBE 交换关联势的结果与实验值相差较大。而基于 PW 交换关联势的计算表明，当 α 等于 0.2 时的杂化泛函

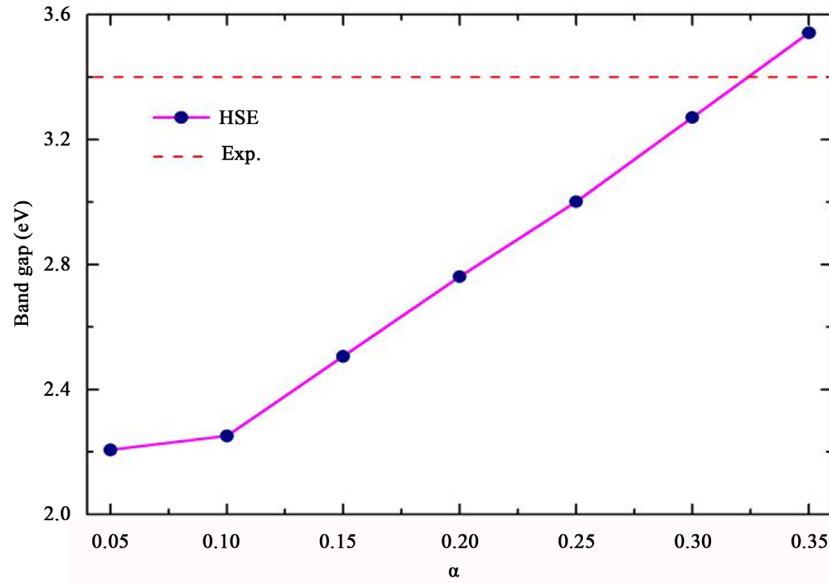


Figure 2. Band gap of PbTiO₃ as a function of α . The red dash line is the experimental value
图 2. 计算得到的 PbTiO₃ 带隙值与 Hartree-Fork 项(α)的依赖关系, 其中红色虚线为实验值[17]

Table 2. The lattice constants and band gap of PbTiO₃ within PBE: a , c , c/a and band gap E_{gap} . The rightmost column in the table is the experimental measurement results

表 2. 基于 PBE 交换关联势杂化泛函方法计算所得 PbTiO₃ 的晶格常数 a , c , c/a 以及带隙 E_{gap} 。表中最右列是实验测量结果

α	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	Exp.
a (Å)	3.846	3.841	3.833	3.826	3.824	3.819	3.812	3.810	3.904 [15]
c (Å)	4.749	4.725	4.712	4.703	4.664	4.637	4.627	4.590	4.158
c/a	1.235	1.230	1.229	1.229	1.220	1.214	1.214	1.205	1.065
E_{gap} (eV)	1.85	2.09	2.31	2.57	2.82	3.06	3.33	3.59	3.4 [16]

Table 3. The lattice constants and band gap of PbTiO₃ within PW: a , c , c/a and band gap E_{gap} . The rightmost column in the table is the experimental measurement results

表 3. 基于 PW 交换关联势杂化泛函方法计算所得 PbTiO₃ 的晶格常数 a , c , c/a 以及带隙 E_{gap} 。表中最右列是实验测量结果

α	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	Exp.
a (Å)	3.865	3.861	3.856	3.854	3.851	3.842	3.841	3.830	3.904 [15]
c (Å)	4.034	4.053	4.070	4.084	4.107	4.157	4.170	4.233	4.158
c/a	1.044	1.050	1.055	1.060	1.067	1.082	1.086	1.105	1.065
E_{gap} (eV)	1.47	1.73	1.97	2.21	2.46	2.76	3.03	3.35	3.4 [16]

Table 4. The lattice constants and atomic positions of PbTiO₃ within PW of $\alpha = 0.2$

表 4. 基于 PW 交换关联势($\alpha = 0.2$) PbTiO₃ 的晶体结构值以及与实验结果的比较

	a (Å)	c/a	Pb	Ti	O ₁	O ₂
理论值	3.851	1.067	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.461)	(0.5, 0.5, 0.891)	(0, 0.5, 0.382)
实验值[16]	3.904	1.065	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.5, 0.5, 0.872)	(0, 0.5, 0.379)

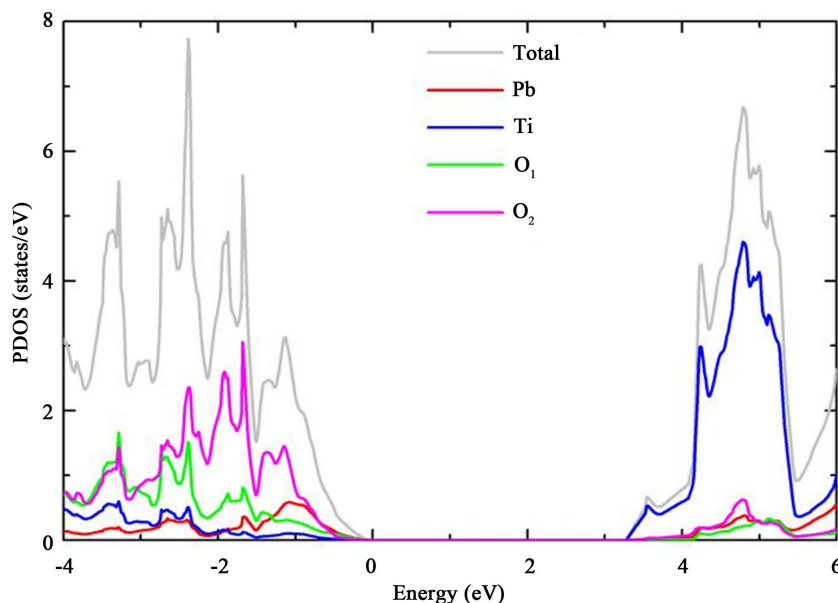


Figure 3. The density of states (DOS) of PbTiO_3 : The grey line is the total DOS. Red is for Pb. Blue is for Ti. Green and pink is for O_1 and O_2 , respectively

图 3. PbTiO_3 的电子结构态密度: 灰色为 PbTiO_3 的总态密度, 红色为 Pb 离子的态密度, 蓝色为 Ti 离子的态密度, 绿色和玫红色分别代表 O_1 和 O_2 的态密度

所得的晶体结构与实验结果比较吻合, 但此时带隙值却小于实验值。这些结果表明杂化泛函对于铁电材料 PbTiO_3 的适用性还有待商榷[18]。

参考文献 (References)

- [1] Lines, M.E. and Glass, A.M. (1979) Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. OUP Oxford, Oxford.
- [2] Ramesh, R. (1997) Thin Film Ferroelectric Materials and Devices. Springer US, New York.
- [3] Scott, J.F. (2000) Ferroelectric Memories. Springer-Verlag, Berlin.
- [4] Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, **140**, 1133-1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [5] Kresse, G. and Hafner, J. (1993) *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Physical Review B*, **47**, 558-561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- [6] Park, S., Lee, B., Jeon, S.H., *et al.* (2011) Hybrid Functional Study on Structural and Electronic Properties of Oxides. *Current Applied Physics*, **11**, S337-S340. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.09.008>
- [7] Eyert, V. (2011) VO_2 : A Novel View from Band Theory. *Physical Review Letters*, **107**, Article ID: 016401. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.107.016401>
- [8] Sarmadian, N., Saniz, R., Partoens, B., *et al.* (2015) *Ab Initio* Study of Shallow Acceptors in Bixbyite V_2O_3 . *Journal of Applied Physics*, **117**, Article ID: 015703. <https://doi.org/10.1063/1.4905316>
- [9] Ricardo, G.C. (2012) Why the Heyd-Scuseria-Ernzerh of Hybrid Functional Description of VO_2 Phases is Not Correct. *Physical Review B*, **86**, Article ID: 081101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.081101>
- [10] Iori, F., Gatti, M. and Rubio, A. (2012) Role of Nonlocal Exchange in the Electronic Structure of Correlated Oxides. *Physical Review B*, **85**, Article ID: 115129. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115129>
- [11] Blochl, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **50**, 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [12] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)

- [13] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **78**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [14] Perdew, J.P. and Wang, Y. (1992) Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Physical Review B Condensed Matter*, **45**, 13244-13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [15] Heyd, J., Scuseriaand, G.E. and Ernzerhof, M. (2003) Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *Journal of Chemical Physics*, **118**, 8207-8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
- [16] Kuroiwa, Y., Aoyagi, S., Sawada, A., *et al.* (2011) Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO₃. *Physical Review Letters*, **87**, Article ID: 217601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.217601>
- [17] Peng, C.H., Chang J.F. and Desu, S. (1992) Ferroelectric Thin Films II.
- [18] Gao, W.W., Abteu, T.A., Cai, T.Y., *et al.* (2016) On the Applicability of Hybrid Functionals for Predicting Fundamental Properties of Metals. *Solid State Communications*, **234**, 1-50. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.02.014>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org