

TiO₆ 氧八面体缺陷对钛酸铜钙电子结构与光学性质影响的第一性原理研究

杨文龙¹ 修翰江¹ 熊燕玲^{1*} 王 莉¹ 孙洪国²

¹ 哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 黑龙江 150080;

² 中国科学院长春应用化学研究所高分子复合材料工程实验室, 长春 吉林 130022

摘要 TiO₆ 氧八面体结构是钛酸铜钙(CaCu₃Ti₄O₁₂, CCTO)的基本骨架,直接关系着 CCTO 光学和电学性能的表现,其在各种频率下介电、光学性能的响应的研究有利于揭示其巨介电性能的根源。为了探索 TiO₆ 氧八面体骨架对 CCTO 各种频率下介电、光学性能的贡献,以及 Ti、O 元素的作用,构建了 CCTO 体块及具有氧空位、钛空位的 CCTO 模型,并采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法,对三种模型进行了几何结构、电子密度分布和光学性能的计算与分析。计算结果表明,氧空位和钛空位对几何结构和电子密度分布有着显著的影响,计算得到三种模型的介电函数,从而推出其他光学性质如折射率、反射率、吸收率和光电导率等,同时得出氧空位对 CCTO 光学性能的各向异性起着关键作用。

关键词 材料;钛酸铜钙;空位;光学性质;第一性原理

中图分类号 O436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s116002

Effect of TiO₆ Octahedron Structure Defects on the Electronic Structure and Optical Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ by First-Principles

Yang Wenlong¹ Xiu Hanjiang¹ Xiong Yanling^{1*} Wang Li¹ Sun Hongguo²

¹ *Institute of Application Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China*

² *Polymer Composites Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130022, China*

Abstract TiO₆ octahedron structure is the basic framework of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO), which associates with performance of optical and electronic properties, the investigation of dielectric and optical properties under various frequency region contribute to reveal origin of high dielectric constant. In order to explore the contributions of TiO₆ octahedron to optical and electronic properties under various frequency region and the impacts of titanium and oxygen element, the model of ideal CCTO bulk, CCTO with oxygen vacancy and titanium vacancy are established, the structure, electronic density distribution and optical properties of three models are calculated and analyzed by plane-wave pseudo-potential method of first-principle calculation based on density functional theory. The calculated results show that oxygen vacancy and titanium vacancy have significant influences on structure and electronic density distribution, moreover, the optical properties such as refractive index, reflectivity, absorbance, and optical conductivity are deduced from the calculated dielectric function of three models above, and oxygen vacancy affect anisotropic of CCTO optical properties crucially.

Key words materials; CCTO; vacancy; optical properties; first-principle

OCIS codes 160.4760; 300.6170; 160.2750

收稿日期: 2015-01-27; 收到修改稿日期: 2015-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(1144404)

作者简介: 杨文龙(1983—),男,博士,副教授,主要从事光电功能材料方面的研究。E-mail: wlyang@hrbust.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: xyling1964@163.com

1 引言

钛酸铜钙(CCTO)是一种典型的钙钛矿氧化物材料,由于其突出介电性能的巨大应用潜力,是目前功能材料和电介质物理领域的研究热点。早在1967年,研究者们就已经制备出了CCTO^[1],但是对其性能并没有深入的研究,直到2000年由Subramanian等^[2-3]人发现CCTO在较宽的频率和温度范围内发现其介电常数接近 10^5 。近年来,广大学者对CCTO材料的研究愈加深,为使其达到更好的性能,对其陶瓷、薄膜、复合物及改性掺杂进行了试探性研究^[4-11]。由于其巨大的介电常数,在微电子工业和电子器件的高性能化和微尺寸化发展方向下有着广阔的应用前景。

至今为止,人们对CCTO在低频下的高介电性的机制问题仍然存在很大争议,并提出了内在和外在两种不同机制促使了CCTO高介电性的发生,如Ti离子偏离晶格中心^[2],纳米畴内偶极扰动^[12-14],内部阻挡层效应^[15-17]。然而CCTO的研究大部分停留在较低频率下,即使在相对较高频率下研究也只是停留在微波、红外及远红外的范围内^[2,18-21],由于在高光频下对研究设备要求较高,对于其在高光频下的光学响应研究并不深入。第一性原理方法对于材料研究是一种有效和高效的研究手段,20世纪90年代初,该方法开始应用于钙钛矿型材料的研究^[22]。如钽铌酸钾(KTN)、钛酸锶(SrTiO_3)、锆钛酸铅(PZT)等典型钙钛矿材料都通过该方法理论研究过其性质^[23-25]。其对电子特性、能带结构以及光学性能的预估研究对实验的开展有良好的指导作用,特别是对特殊材料或特殊条件下材料性能的模拟、预测的优势尤其突出^[26],但是,该方法对CCTO材料的研究仅限于完整体块的分析^[27-29],对其基本骨架、微观结构、各元素能态及缺陷对介电和光学性能的研究并不细致。

TiO_6 氧八面体结构是CCTO的基本骨架,与CCTO光学和电学性能密切相关,其在各种频率下介电、光学性能的响应研究有利于揭示其巨介电性能的根源。Deng等^[30]实验发现,CCTO薄膜的退火温度和氧气氛对其介电常数有显著影响;近期Luo等^[31]也发现了类似的现象,并运用电子顺磁共振光谱探测CCTO氧空位的存在,并研究了氧空位对其介电性能的影响。为了探索 TiO_6 氧八面体骨架对CCTO各种频率下介电、光学性能的贡献,以及Ti、O元素的作用,并考虑到实验制备过程中可能存在的缺陷,本文构建了CCTO体块及具有氧空位、钛空位的CCTO模型,通过第一性原理对其电子结构、介电性质及折射率、反射率、吸收率和光电导率等光学性能进行了计算和分析研究,为今后的实验提供了一些理论依据。

2 模型与计算方法

在Material Studio 5.5软件中基于密度泛函理论的CASTEP模块对CCTO体块(V_{Bulk})、CCTO氧空位(V_{O})和CCTO钛空位(V_{Ti})三种模型进行几何优化、电子密度和光学性质的计算。首先,在CASTEP中构建CCTO理想单胞体块模型,CCTO晶体属于体心立方钙钛矿结构,属于Im3空间群,单胞中各原子坐标为:Ca(0,0,0),Cu(0,1/2,1/2),Ti(1/4,1/4,1/4),O(0.3038,0.1797,0),晶胞中Ti原子处于氧八面体中心位置,但其氧八面体 TiO_6 并未沿c轴排列,如图1所示。初始晶格参数设为 $(a,b,c)=(7.5\text{ nm},7.5\text{ nm},7.5\text{ nm})$, α,β,γ 均为 90° ,采用赝势平面波法并运用广义梯度近似(GGA-PBE)、BFGS优化方法、电子模守恒赝势模式对CCTO单晶胞进行几何优化和性质计算。Ca(3s2,3p6,4s1),Ti(3s2,3p6,3d2,4s2),Cu(3d10,4s1)和O(2s2,2p4)被认为是价态电子,计算其他条件设置如下:平面波截断能为900 eV,结构优化收敛精度为 10^{-5} eV/atom ,原子受力收敛至0.03 eV/nm,空间网格k点选取为 $2\times 2\times 2$,以上参数计算结果均通过平面波能量收敛性测试。在优化后CCTO体块的基础上,分别去除一个氧原子和一个钛原子形成CCTO氧空位和CCTO钛空位模型,按照上述计算优化体块的参数进行几何优化和性质计算。

3 结果与讨论

3.1 几何结构和电子密度分析

在几何结构优化的基础上,计算所得CCTO体块、CCTO氧空位和CCTO钛空位的晶格常数列于表1。与实验值 0.74037 nm ^[32]对比表明,其晶格参数略大于实验值,这是由于GGA方法对材料几何结构往往存在过高的估计造成的,但CCTO体块的计算误差均不超过1%。从表1可以看出,计算结果表明理想的

CCTO 体块的晶格参数为 $a=b=c=0.74624\text{ nm}$, α,β,γ 均为 90° , 晶胞体积为 0.415554 nm^3 , 其结构为立方相, 这与实验所得的结构一致。而当氧空位、钛空位缺陷引入后, CCTO 结构发生畸变, 由立方相转变为正交相 ($a\neq b\neq c$), 其中含氧空位 (1/24) 和钛空位 (1/8) CCTO 的晶格参数 a,b,c 分别 $0.75329\text{ nm}, 0.74799\text{ nm}, 0.74283\text{ nm}$ 和 $0.74847\text{ nm}, 0.74888\text{ nm}, 0.74767\text{ nm}$, 体积相比理想 CCTO 分别增大至 0.418550 nm^3 和 0.418839 nm^3 , 可见 O、Ti 的缺失对 CCTO 的几何相结构有着重要的影响。

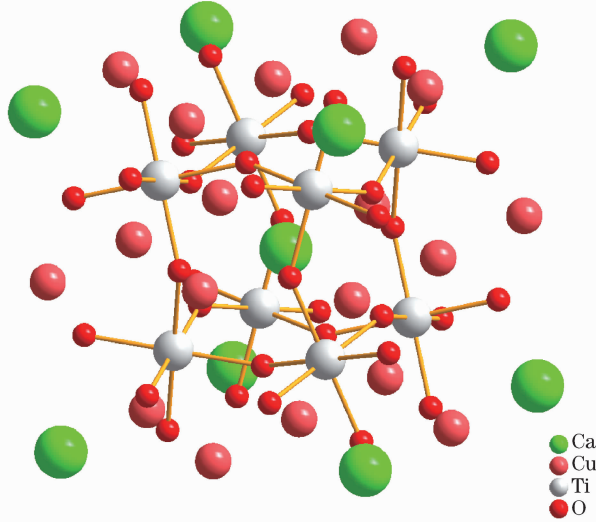


图 1 CCTO 单胞理论模型

Fig. 1 Theoretical model of CCTO unit cell

表 1 理想 CCTO 体块及具有氧空位和钛空位 CCTO 的晶格常数

Table 1 Lattice constant of ideal CCTO, and that with oxygen vacancy and titanium vacancy

	(a,b,c)	(α,β,γ)
V_O	$(0.75329\text{ nm}, 0.74799\text{ nm}, 0.74283\text{ nm})$	$(89.840^\circ, 89.998^\circ, 89.999^\circ)$
V_{Ti}	$(0.74847\text{ nm}, 0.74888\text{ nm}, 0.74767\text{ nm})$	$(88.837^\circ, 91.085^\circ, 88.901^\circ)$
V_{Bulk}	$(0.74624\text{ nm}, 0.74624\text{ nm}, 0.74624\text{ nm})$	$(90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$
$\text{Exp}^{[30]}$	$(0.74037\text{ nm}, 0.74037\text{ nm}, 0.74037\text{ nm})$	$(90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$

为了进一步研究 O、Ti 结构缺陷对 CCTO 性能的影响, 首先研究了其对 CCTO 电子结构的影响。通过理想 CCTO 体块 V_{bulk} 与具有 O 缺陷的模型 V_O 的电子密度图(如图 2 所示)的对比, 可见 O 空位的存在对其邻近的 Ti、Cu 原子的电子密度分布有着显著影响。氧空位引入后, 空位邻近的 Ti 原子彼此间的原子间距明显加大, Ti 原子与其他紧邻的氧原子距离缩短, 并且这两个 Ti 原子与其相邻的 Cu 原子之间的电子间的电子云密度明显减少, 这说明 O 原子的缺失引起了紧邻原子电子云密度的重新排布, Ti 原子与其他氧原子间键长缩短、键能增大, 相互作用增强; Ti 与 Cu 阳离子间距离加大, 电子云交叠减少。另外, 氧空位不仅对邻近原子有着显著电子分布影响, 对整个 CCTO 的电子分布也是有着连锁效应的, 这使得在存在氧空位的 CCTO 体块中 TiO_6 氧八面体的结构发生了畸变的缘故。

图 3 分别给出理想 CCTO 体块 V_{bulk} 与具有 Ti 空位的 CCTO 材料 V_{Ti} 的电子密度图, 为了更清楚地对比紧邻、次近邻原子的电子云分布, 图中分别给出了 Ti 空位的平行于 XZ 平面的电子密度图[图 3(a)]和 Ti 空位周围邻近氧原子的电子密度图[图 3(b)]。由于 Ti 原子的缺失, 由于静电力的补偿作用, 在原子引力作用下其周围的氧原子都会朝着另一个邻近 Ti 原子的方向移动。从 XZ 平面电子密度图可以发现, 钛空位导致其邻近 O 原子在该平面内的电子密度显著减少。为了明显地看到 Ti 空位对整个晶胞电子密度结构的影响, 截取了周围邻近 4 个氧原子的电子密度图, 如图 3(b)所示。在这个平面内电子云的分布可看出随着 Ti 原子的缺失, 显著影响了紧邻、次近邻氧原子的电子云分布, 并直接影响了周围的 Ti、Cu 原子与其他 O 原子

间的相互作用。如氧原子周围邻近的 Cu、Ti、O 原子,电子密度明显增加,说明其原子间的电子相互作用显著增强。Ti 原子是 TiO₆ 氧八面体骨架的中心原子,通过 Ti 空位电子密度分布图分析,可以看出 Ti 缺失对 CCTO 晶胞几何和电子结构有着重要影响。

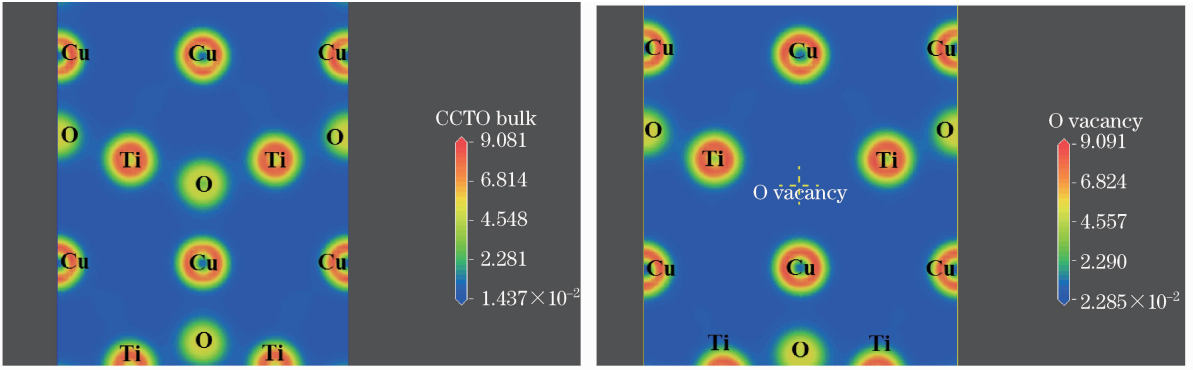
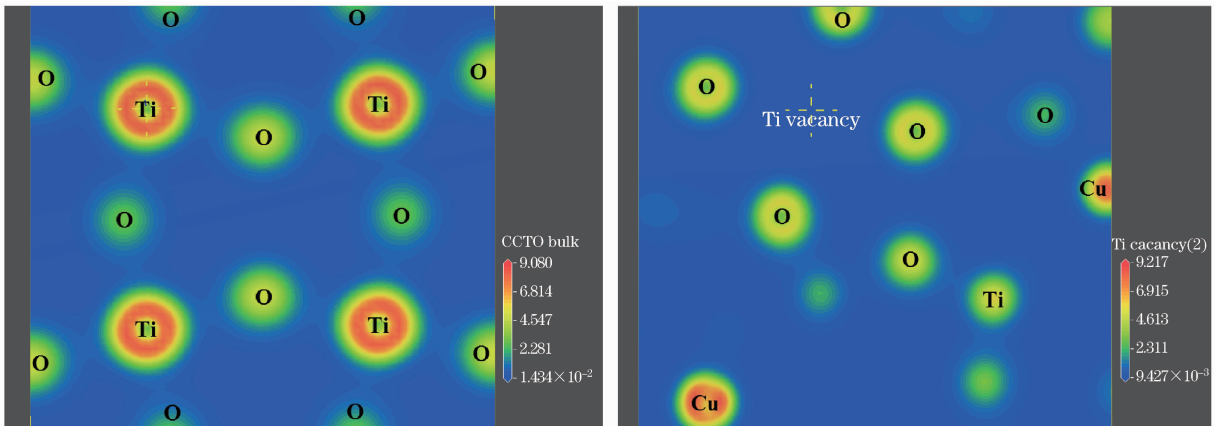
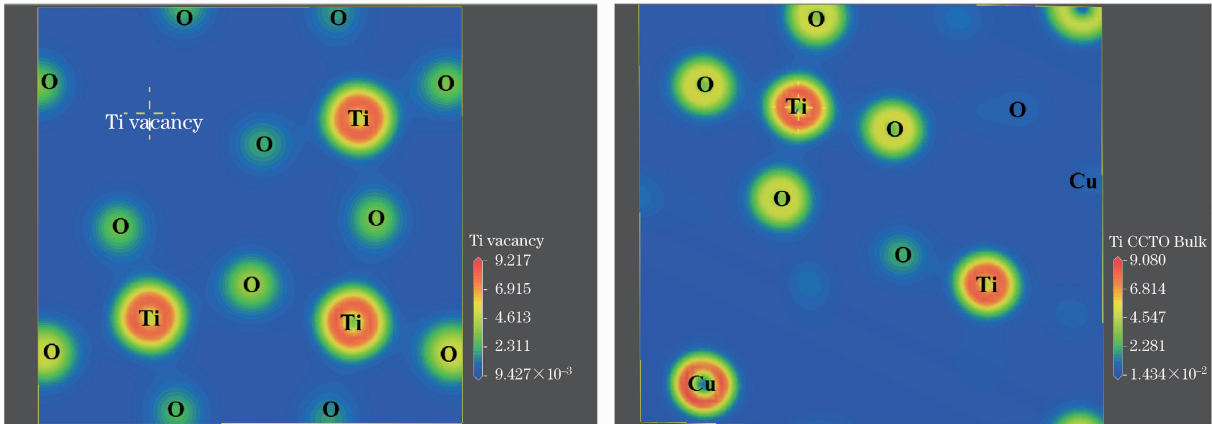


图 2 理想 CCTO 体块及具有氧空位 CCTO 的电子密度图
Fig. 2 Electronic density of ideal CCTO and with oxygen vacancy



(a) XZ 平面内电子密度



(b) Ti 原子周围邻近氧原子电子密度

图 3 理想 CCTO 体块及具有钛空位 CCTO 的电子密度图。(a) XZ 平面内电子密度;

(b) Ti 原子周围邻近氧原子电子密度

Fig. 3 Electronic density of ideal CCTO bulk and with titanium vacancy.

(a) The electronic density in XZ plane; (b) the electronic density of oxygen atoms around titanium atoms

3.2 CCTO 的氧空位、钛空位、体块的光学性质

电介质材料的光学性质可以运用复介电函数(CDF)进行表述,其表达式为:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

式中 $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电函数实部, $\varepsilon_2(\omega)$ 为介电函数虚部, ω 是入射光的角频率, 介电函数虚部可以利用电子动量跃迁矩阵原理计算得出, 考虑所有可能的跃迁矩阵元, 其表达式如下:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum | [kn | p | kn'] |^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega), \quad (2)$$

式中 $\hbar\omega$ 是入射光子能量, p 是动量算符 $(\hbar/i)\partial/\partial x$, 是本征值 E_{kn} 的本征函数, $f(kn)$ 是费米分配函数。

利用 $\varepsilon_2(\omega)$, 介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可通过克拉默斯-克勒尼希(K-K)变换得到:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (3)$$

介质的反射率 $R(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 、消光系数 $k(\omega)$ 、光电导率 $\sigma(\omega)$ 、吸收系数 $I(\omega)$ 和能量损耗函数 $L(\omega)$ 等光学性质, 均可由介质的介电函数的实部和虚部计算得出:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (5)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (6)$$

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega), \quad (7)$$

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{\omega}{4\pi} [\varepsilon_1(\omega) - 1], \quad (8)$$

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (9)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (10)$$

具有氧空位、钛空位的 CCTO 材料与理想 CCTO 体块材料三种模型沿 $[100]$ 方向(即 a 轴)的光学性质计算结果列于图 4~9。由于光学性能是介电性能在光频范围内响应的表现, 介电函数是所有光学参量的基础, 因此首先在图 4 中列出了三种模型的介电函数的实部(蓝线)和虚部(红线)。从计算结果可以看出, 其介电常数数值与实际的 10^5 差别很大, 这可能有两方面的原因造成的: 1) 可能是广义梯度近似对能带结构的低估有关; 2) 重要原因应该是 CCTO 体块材料的巨介电常数的来源与其介观、微观结构直接相关, 如材料的颗粒与晶界尺寸、内部层间电容及纳米畴、Ti 离子中心偏离、低频下电荷重新分配等因素造成的, 这也与文献报道一致^[12]。由图 4 可知, 随着氧空位、Ti 空位的引入, 低频下 CCTO 的介电常数的实部、虚部均发生了显著增加, 氧空位、Ti 空位 CCTO 的介电常数分别约为理想 CCTO 介电常数的 5 倍、2 倍, 说明材料内部的极化有显著增加, 这也与实验结果相符。Wang 等^[33]在实验中发现氧空位能够显著影响 CCTO 的介电性能; Luo 等^[31]在不同退火温度及氧气氛下制备了 CCTO, 发现真空条件下制备 CCTO 陶瓷样品与富氧条件下制备 CCTO 样品的介电常数相比, 增长到了原来的 6 倍, 这与图 4 所给出的规律一致。

含氧空位、钛空位的 CCTO 材料与理想 CCTO 体块材料的共同特点是在 $0 \sim 1$ eV 区间内, 当频率越接近 0 eV 时其介电函数的实部和虚部的值越高, 这是由于在低频下材料内部的电子位移极化、离子位移极化以及其他松弛过程均能跟得外部频率的原因, 即 CCTO 的静态介电常数要比动态介电常数要高。随着频率的增加其相应的介电函数快速下降, 从图中数值上看, 具有氧空位的 CCTO 在 $0 \sim 1$ eV 介电函数实部较理想和具有 Ti 缺陷的体块较大, 这与前面的电子云分布的计算结果是一致的, O 原子的缺失直接造成了 TiO_6 氧八面体结构的畸变较 Ti 空位大, 结构的畸变打破了 CCTO 的立方结构, 引起电子云的重新分布, 增大了单位体积内的偶极矩, 从而导致了介电常数的增加, 因为无电场下偶极矩与电场下 CCTO 的松弛特性被认为是引起其巨介电的原因之一^[32]。通常介电函数虚部可以表述介质的损耗性质, 其随频率变化相对于实部有一定的频差, 在色散区(吸收区)介电常数的实部出现极大值。

为了进一步研究 CCTO 的光学性能以及 O、Ti 缺陷的影响,由(5)、(6)式可以计算得到材料的折射率和消光系数,如图 5 所示。从图中可以看出,其折射率和消光系数变化规律与介电函数实部和虚部相似,在可见光频域范围内(380~760 nm,即 1.59~3.11 eV)氧空位、钛空位和体块模型都表现出了介质的反常色散模式即折射率随频率的增加而减少,但在氧空位模型中发现其在可见光频 1.744~2.191 eV 内出现了正常色散现象,通常介质的反常色散区域在介质的吸收区左右出现。

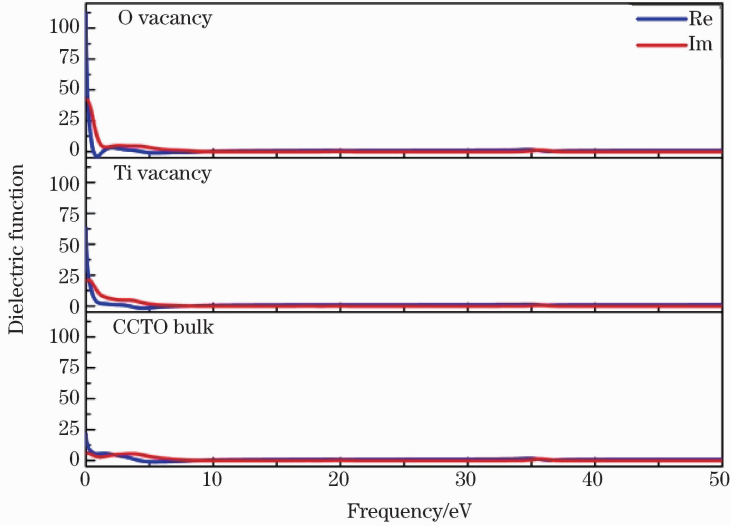


图 4 理想 CCTO 体块及具有氧空位和钛空位 CCTO 的介电函数的实部和虚部

Fig. 4 Real and imaginary part in dielectric function of CCTO with oxygen vacancy, titanium vacancy and bulk

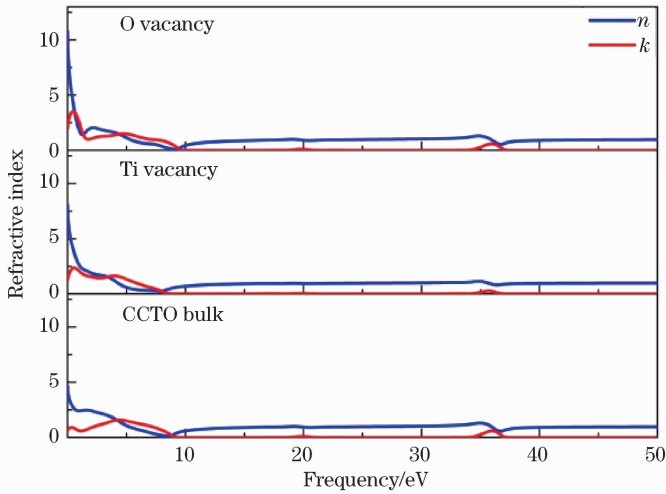


图 5 理想 CCTO 体块及具有氧空位和钛空位 CCTO 的折射率和消光系数

Fig. 5 Refractive index and extinction coefficient of ideal CCTO bulk, and with oxygen vacancy and titanium vacancy

图 6 给出了三种模型的吸收谱图,由图可看出虽然理想 CCTO 体块材料与具有氧空位、钛空位的 CCTO 均拥有三个吸收区间:(1)0~11.5 eV;(2)14~25.5 eV;(3)30~42.5 eV;然而在这三区间内三种不同的模型还是有着明显差异。在区间(1)中 O 空位在 0.932、5.417 和 7.72 eV 处出现吸收峰,而 Ti 空位和体块只有一个吸收峰分别为 4.475 与 5.584 eV,区间(1)后半段氧空位和体块的吸收值明显高于钛空位的吸收值,这种现象在区间(2)、区间(3)亦同。特别是在区间(3),三种模型峰值位置没有显著改变,但是氧空位和体块模型的吸收峰值几乎是钛空位的一倍。Ti 空位 CCTO 这种吸收大幅度减少的现象,可能是由于 TiO₆ 氧八面体数目的减少直接相关,因为 TiO₆ 氧八面体结构对介电常数和光学性能有主要贡献作用^[34]。

这种幅值大幅减小的情况也出现在图 7 光电导率中,光电导实部的光电导区间与各区间峰值位置同吸收谱有着很大的重叠,这可能与 CCTO 对光的吸收引起的电子价带、导带跃迁有关。图 8 也给出了这三个模型的反射率谱图,对比三种模型,其规律也有着显著的差异,由于所有的光学性质都是介电函数计算得出,

因此,其变化规律与介电函数实部与虚部及折射率、吸收特性一致。

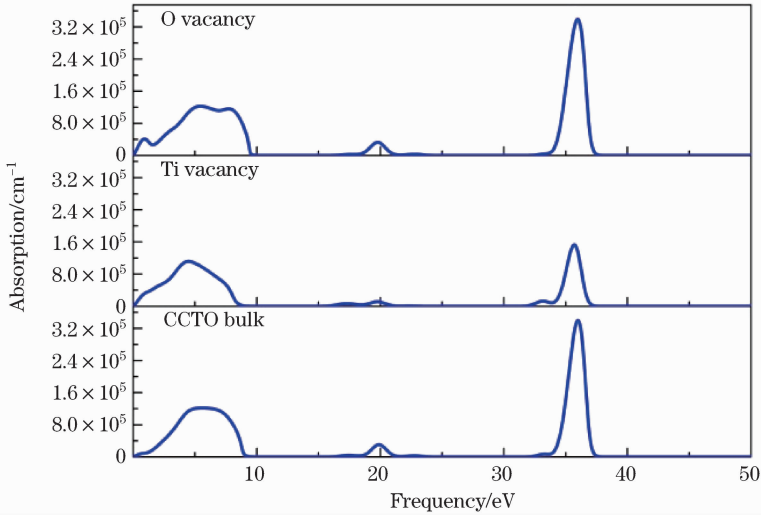


图 6 理想 CCTO 体块及具有氧空位和钛空位 CCTO 的吸收率

Fig. 6 Absorbance of ideal CCTO bulk, and with oxygen vacancy and titanium vacancy

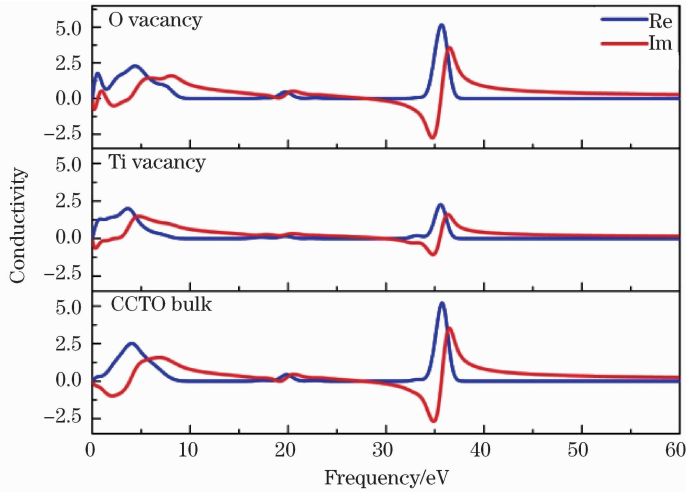


图 7 理想 CCTO 体块及具有氧空位和钛空位 CCTO 的光电导率

Fig. 7 Optical conductivity of ideal CCTO bulk, and with oxygen vacancy and titanium vacancy

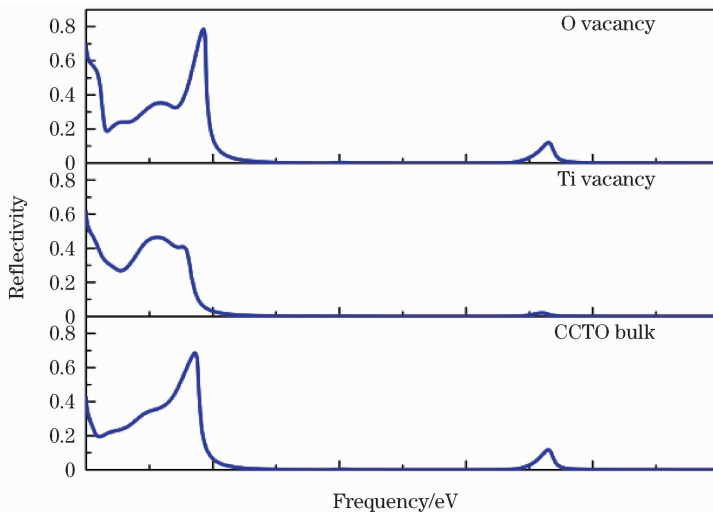


图 8 理想 CCTO 体块及氧空位和钛空位 CCTO 的反射率

Fig. 8 Reflectivity of ideal CCTO with bulk, and with oxygen vacancy and titanium vacancy

在对比理想 CCTO 体块材料与具有氧空位、钛空位的 CCTO 三种模型[100]方向光学性质的同时,本文也对同种模型的不同方向的光学性能进行了对比分析,通过分析发现钛空位和体块在不同方向上光学性能几乎没有差别,但需要特别指出的是氧空位在不同方向上的光学性质有着明显的差异,体现出氧空位模型的光学各向异性。图 9 给出了氧空位[100](a 轴),[010](b 轴),[001](c 轴)方向上的各光学性能。虽然三个方向介电函数、光学性能整体趋势相近,但是其幅值仍然有着明显的不同,表现出了显著的光学各向异性。如图所示, b 轴的和 c 轴的介电函数、折射率的实部虚部均比 a 轴更高。三种模型均在 $0\sim 9$ eV、 20 eV 附近和 35 eV 附近出现了吸收峰,特别值得一提的是,除了吸收强度的差别以外,三种模型在 $0\sim 9$ eV 内峰型有较大区别; a 轴吸收谱宽度较 b 、 c 宽,在 1 eV 附近的吸收较小,且在 7.5 eV 前后出现了两个吸收峰。由于 O 元素在钙钛矿结构氧八面体中对其光学性能有着重要的影响^[34],所以出现 CCTO 氧空位在不同方向上的光学性能差异,可能由于氧原子的缺失导致 CCTO 中氧八面体结构畸变在各个方向的差异而产生的。究其

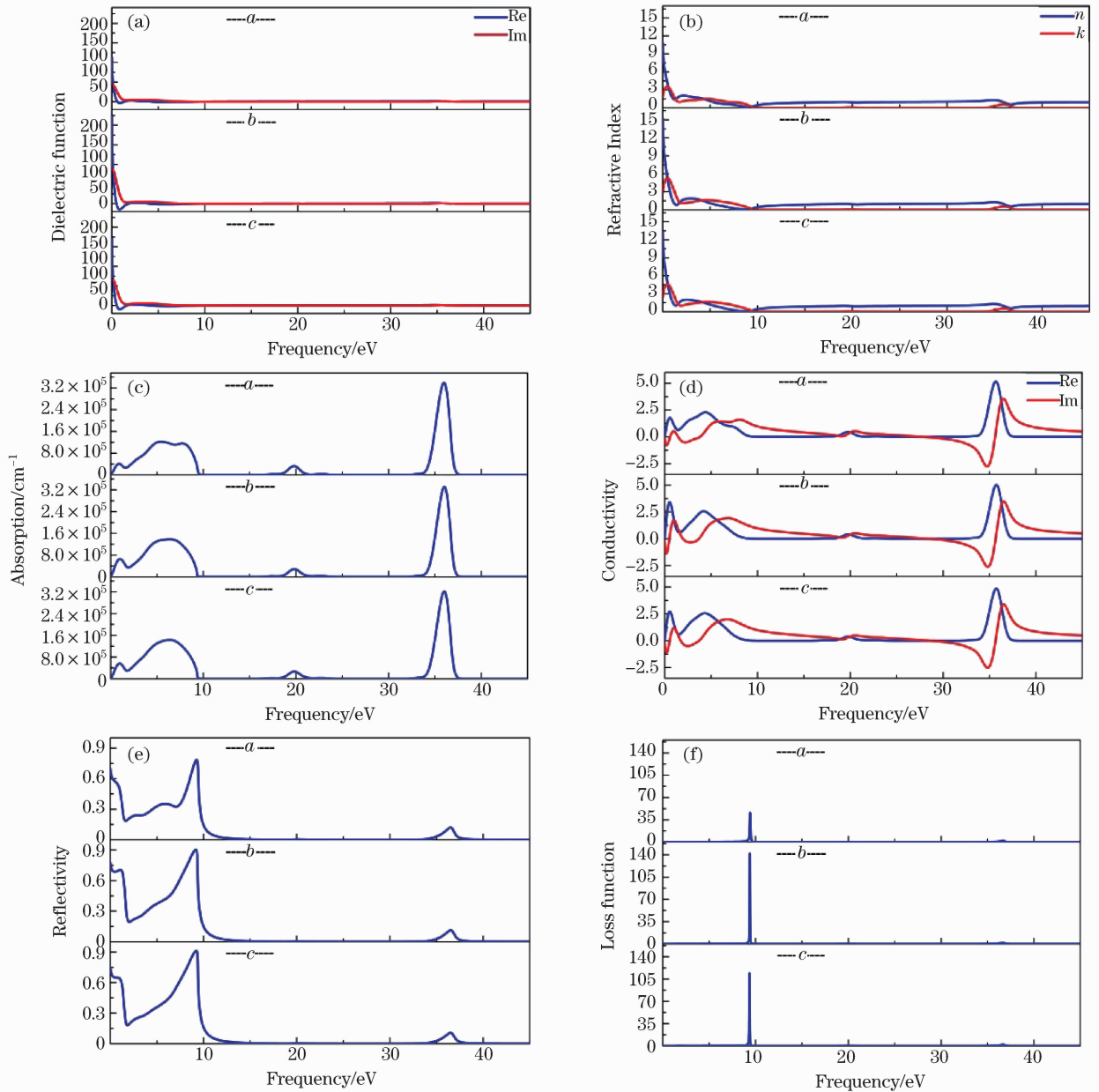


图 9 CCTO 氧空位在 a 轴、 b 轴、 c 轴上的各光学性质:(a) 介电函数;(b) 折射率和消光系数;
(c) 吸收率;(d) 光电导率;(e) 反射率;(f) 能量损耗函数

Fig. 9 Optical properties of CCTO with oxygen vacancy on the a , b and c axes: (a) dielectric function; (b) the refractive index and extinction coefficient; (c) absorbance; (d) the optical conductivity; (e) the reflectivity; (f) the energy loss function

原因,其一是氧空位的出现导致 TiO_6 氧八面体的整体上发生了较大畸变,结构中 6 个氧原子任意一个缺失都会直接导致氧八面体骨架的改变。如前面给出的电子结构分析可知,由于静电力的作用和价态平衡的需要,骨架上的其他原子的位置的改变会影响晶胞的变化;电子云的重新排布会直接影响其单位体积的偶极矩,由克劳修斯方程和麦克斯韦方程可知其介电、光学性能均会发生显著改变。再者可能是由于氧空位相对于钛空位其位置排布相对复杂,氧空位的出现会直接降低 CCTO 的对称性,材料结构对称性的破坏是其折射率、吸收、反射等光学各向异性的重要原因。

4 结 论

为了研究 TiO_6 氧八面体结构及 O、Ti 元素对 CCTO 介电和光学性能的影响规律,建立了理想 CCTO 体块结构和具有 O 空位及 Ti 空位 CCTO 的晶体模型,并利用密度泛函理论对 CCTO 的体块、氧空位和钛空位进行了几何结构优化、电子密度结构与光学性质的计算。结果表明,在氧缺陷和钛缺陷的情况下,其几何结构相对于体块结构产生了结构畸变,氧、钛空位对其周围原子的电子分布甚至对整个晶胞电子密度分布有着重要的影响。通过对 CCTO 氧空位、钛空位和体块的各光学性能的对比分析,氧空位对 TiO_6 氧八面体骨架和光学性质起着关键影响;与理想 CCTO 相比,氧空位、钛空位的引入使 0~3 eV 范围内的折射率显著增大,且其光学性质的表现出了显著的各向异性。

参 考 文 献

- Deschanvres A, Raveau B, Tollemer F. Substitution of copper for a divalent metal in perovskite-type titanates[J]. Bull Soc Chim Fr, 1967, 11: 4077—4078.
- Subramanian M A, Li D, Duan N, *et al.*. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases[J]. J Solid State Chem, 2000, 151(2): 323—325.
- Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, *et al.*. Giant dielectric constant response in a copper-titanate[J]. Solid State Commun, 2000, 115(5): 217—220.
- Bodeux R, Gervais M, Wolfman J, *et al.*. Electrical parameters of Schottky contacts in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film capacitors[J]. Appl Phys A Mater, 2014, 116(4): 1—6.
- Thongbai P, Jumpsatam J, Putasaeng B, *et al.*. Effects of La^{3+} doping ions on dielectric properties and formation of Schottky barriers at internal interfaces in a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composite system[J]. J Mater Sci Mater El, 2014, 25(10): 4657—4663.
- Liu Y, Chen Q, Zhao X. Dielectric response of Sb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Mater Sci-mater El, 2014, 25(3): 1547—1552.
- Xu L F, Cheng T, Wang R L, *et al.*. Microstructure and dielectric properties of $\text{Ca}_{1-3/2x}\text{Bi}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ and 0.20) ceramics[J]. J Mater Sci Mater El, 2014, 25(2): 817—823.
- Chi Q G, Zhang C H, Wang X, *et al.*. Dielectric properties of PI hybrid film doped by $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{12}$ ceramics with different particle sizes[J]. Ceram Int, 2014, 40(9): 15045—15049.
- Jia Ran, Gu Fang, Wu Zhenhua, *et al.*. Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a simplified coprecipitation method[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(20): 466—472.
贾 然, 顾 访, 吴珍华, 等. 简化共沉淀法制备 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷及其介电性能研究[J]. 物理学报, 2012, 61(20): 466—472.
- Xu Dong, Song Qi, Zhang Ke, *et al.*. NiO-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film by Sol-Gel method[J]. J Inorg Mater, 2013, 28(11): 1270—1274.
徐 东, 宋 琪, 张 柯, 等. 溶胶凝胶法制备 NiO 掺杂 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜[J]. 无机材料学报, 2013, 28(11): 1270—1274.
- Kumar P, Agrawal D C. Dielectric and optical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films containing Ag nanoparticles[J]. Mater Lett, 2010, 64(3): 350—352.
- Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, *et al.*. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide[J]. Science, 2001, 293(5530): 673—676.
- Ke S, Huang H, Fan H. Relaxor behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(18): 182904.
- Liu Y, Withers R L, Wei X Y. Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Phys Rev B, 2005, 72(13): 134104.
- Adams T B, Sinclair D C, West A R. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Adv Mater, 2002, 14(18): 1321—1323.
- Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(12): 2153—2155.
- Patel P K, Yadav K L. Extrinsic mechanism for colossal dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics evidenced by nanodomain[J]. Mater Res Exp, 2014, 1(1): 015037.
- Kretly L C, Almeida A F L, Oliveira R S D, *et al.*. Electrical and optical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas[J]. Microw Opt Techn Let, 2003, 39(2): 145—150.
- Litvinchuk A P, Chen C L, Kolev N, *et al.*. Optical properties of high-dielectric-constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films[J]. physica status solidi (a), 2003, 195(2): 453—458.
- Liang K C, Liu H L, Yang H D, *et al.*. Structural and optical studies of high dielectric constant $(\text{Na}_{0.5}\text{A}_{0.5})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (A= La and Bi) [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(27): 275238.

- 21 Wu L, Ling F, Liu T, *et al.*. Dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics in the terahertz range[J]. *Optics express*, 2011, 19(6): 5118–5125.
- 22 Cohen R E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides[J]. *Nature*, 1992, 358(6382): 136–138.
- 23 Sun H G, Zhou Z X, Yuan C X, *et al.*. Structural, electronic and optical properties of $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ surface: A first-principles study[J]. *Chin Phys Lett*, 2012, 29(1): 017303.
- 24 Xue Weidong, Cai Jun, Wang Mingxi, *et al.*. First-principle study on SrTiO_3 film oxygen imperfection[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2007, 24(4): 875–878.
薛卫东, 蔡 军, 王明玺, 等. SrTiO_3 薄膜氧缺陷的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2007, 24(4): 875–878.
- 25 Zhao Qingxun, Wang Shubiao, Guan Li, *et al.*. First-principles study on the electronic structure of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2007, 24(5): 951–956.
赵庆勋, 王书彪, 关 丽, 等. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ 电子结构的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2007, 24(5): 951–956.
- 26 Cai Jianqiu, Tao Xiangming, Luo Haijun, *et al.*. Ab-initio investigation of anisotropic optical properties of Sr_2RuO_4 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30 (12): 3580–3585.
蔡建秋, 陶向明, 罗海军, 等. Sr_2RuO_4 各向异性光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(12): 3580–3585.
- 27 Ricci F, Alippi P, Filippetti A, *et al.*. Multigap absorption in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and the prediction capability of ab initio methods[J]. *Phys Rev B*, 2014, 90(4): 045132.
- 28 He L, Neaton J B, Vanderbilt D, *et al.*. Lattice dielectric response of $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from first principles[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(1): 012103.
- 29 Xiao H B, Yang C P, Huang C, *et al.*. Influence of oxygen vacancy on the electronic structure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and its deep-level vacancy trap states by first-principle calculation[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(6): 063713.
- 30 Deng G, Murali P. Annealing effects on electrical properties and defects of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films deposited by pulsed laser deposition[J]. *Phys Rev B*, 2010, 81(22): 224111.
- 31 Luo X J, Liu Y S, Yang C P, *et al.*. Oxygen vacancy related defect dipoles in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Detected by electron paramagnetic resonance spectroscopy[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(7): 2073–2081.
- 32 Subramanian M A, Sleight A W. $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: High dielectric constants and valence degeneracy[J]. *Solid State Sci*, 2002, 4(3): 347–351.
- 33 Wang C C, Zhang L W. Oxygen-vacancy-related dielectric anomaly in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Post-sintering annealing studies[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(2): 024106.
- 34 Jr M D, Wemple S H. Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical and nonlinear optical effects[J]. *J Appl Phys*, 1969, 40 (2): 720–734.

栏目编辑: 张浩佳