

武汉理工大学毕业设计（论文）

Ba(B'B'')O₃ 陶瓷光学性能第一性原理计算

学院（系）： 材料科学与工程学院

专业班级： 材料物理专业 1501 班

学生姓名： 熊 峥

指导教师： 陈 文 教授

沈 杰 副研究员

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包括任何其他个人或集体已经发表或撰写的作品。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保障、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关学位论文管理部门或机构递交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权省级优秀学士论文评选机构将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于 1、保密，在 年解密后适用本授权书。

2、不保密。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名： 年 月 日

导师签名： 年 月 日

(注：此页内容装订在论文扉页)

摘要

钡基复合钙钛矿($\text{Ba}(\text{B}'\text{B}^{\prime\prime})\text{O}_3$)是一种具有优异介电性能、良好的结构容忍性、丰富的结构变化和化学稳定性等特点的材料。这种材料制备成的透明陶瓷可应用于光学窗口、激光和稀土闪烁体等领域。课题组内已有实验和理论计算结果均表明， B 位离子取代会引起钡基复合钙钛矿的 $[\text{BO}_6]$ 氧八面体的结构畸变和其电子结构的改变，从而影响体系的光学性质。基于已有的研究成果，本文拟通过控制 B 位元素取代种类和比例两种改性方法探究其对光学性能的影响机理，尝试归纳出不同改性方法对钡基复合钙钛矿材料光学性能的影响规律，进而发展钡基复合钙钛矿材料作为基质通过掺杂稀土元素在光谱调制领域的应用。

在本论文中使用了基于密度泛函理论开发出来的量子力学程序包 CASTEP，以计算不同组分的钡基复合钙钛矿的光学性能，分析不同规模性结构组分变化与物性之间的关系。本文以六方和立方的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$)以及立方的 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)为研究对象，在进行几何优化并获得系列代表性模型之后，计算了材料的电子结构、多晶态下的光学性能并模拟了厚度为 1 mm 的透明陶瓷片的透过率。

计算结果表明：氧八面体中心的 B 位取代离子种类和比例均会影响晶格结构的对称性和 $[\text{BO}_6]$ 氧八面体中 $\text{B}-\text{O}$ 键键长。在氧八面体晶体场的作用下，在电子结构中过渡金属 d 轨道发生分裂，使费米能级附近的态密度分布发生变化，继而影响带隙宽度变化，改变电子跃迁行为。具体来说是 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$)中 Nb-4d 轨道的电子会局域在 $\text{B}'-\text{d}$ 轨道，如果 $\text{B}'-\text{d}$ 轨道电子半充满，模型表现出半导体性质；如果 $\text{B}'-\text{d}$ 电子轨道全满则体现出金属性。 B 位原子取代使计算模型的对称性下降，导致了光学带隙减小。而 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 中 Zr-4d 轨道所处的能量高于 Ti-3d 轨道，所以随着掺入 Zr^{4+} 离子比例 x 的增加使得模型光学带隙增大。电子跃迁发生来自于过渡金属的 $\text{d}-\text{d}$ 轨道禁戒跃迁或者是过渡金属与氧元素成键的 $\text{d}-\text{p}$ 轨道电子跃迁。

电子跃迁行为与材料光学性能存在紧密关系：带隙宽度越大则吸收边出现蓝移并且所有的模型均表现出轻微色散现象。而陶瓷薄片透过率模拟结果表明可透过光的能量上限与光学带隙宽度存在着紧密关系，除六方 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 之外，测试的模型中没有可以在保持整个可见光波段内保持透明的，因此推测陶瓷薄片可能具有颜色，模拟结果与课题组内前期实验结果一致。

计算结果为钡基复合钙钛矿陶瓷的光学性质实验改性提供了设计思路：可通过不同 B 位离子取代和制备工艺以调控晶格结构和物相比例，改变材料的电子结构和光学性能，从而使实现光谱调制成为可能。

关键词： $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}^{\prime\prime})\text{O}_3$ 透明陶瓷；第一性原理；电子结构；光学性能

Abstract

Barium-based complex perovskite ($\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$) ceramic is a kind of important material with outstanding properties such as high permittivity, structural tolerance, and chemical stability, which indicated their broad range of application in the optical field, including optical windows, lasers, scintillators, etc. The previous experiments and theoretical calculations in our research group have shown that the substitution of B-site ions causes the structural distortion of $[\text{BO}_6]$ octahedron and the perturbation of the electronic structure, thus affecting the optical properties of $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$. Based on these results, this thesis focused on the influence mechanism of the modification on the optical properties of $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ through the substitution of B-site ions, which aimed to make a contribution to the appliance of spectral modulation.

In this thesis, we used Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) based on density functional theory (DFT) to analyze how the substituted cations affect the intrinsic optical properties of $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$. Series of typical crystal models were selected, including $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn, Co, Zn}$) in cubic and hexagonal lattices and cubic $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) solid solutions. We calculated the electronic structures and optical properties in polycrystalline phase after geometry optimization. Moreover, we simulated the transmittance of transparent ceramic sheets with a thickness of 1 mm.

Our results showed a trivial effect of substitution in octahedral coordination. The substituted cations affected the symmetry of the crystal models and the covalent bond lengths of the octahedral structures. The octahedral crystal field perturbed the atomic levels derived from d-states of transition metal and lifted degeneracies which leading to the density of states (DOS) shifting near the Fermi level. Meanwhile, the interband transitions occurred when electrons jumped to an excited state band by absorption of photons. Specifically, the electrons in Nb-4d states would be localized in the d-states of the B-site atom in $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn, Co, Zn}$), if the d-states was not fulfilled. Because of the substitution, the width of the optical bandgap decreased with the symmetry of the model. The energy of Zr-4d states was higher than that of Ti-3d states in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, so the optical bandgap of the model increases with the substituted ratio of Zr^{4+} ion.

As for the results of optical properties in polycrystalline phase, we found that the fundamental absorption edge was determined by the band gap and all the crystal models showed dispersion caused by frequency-depending refractive index. Our simulation results showed that the upper limit of the transparency range coincided closely with the width of the optical bandgap. As for the transparency range, none of the models were transparent among the whole of the visible spectrum

except hexagonal $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. So it could be inferred that they may appear colors, which had been proved by the previous experimental results in our research group.

The calculation results provide a new strategy for the experimental modification of the optical properties: the crystal structure and phase ratio can be controlled by the different substitution of B-site ions and preparation processes to modify the electronic structure and optical properties, thus making it possible to implement spectral modulation.

Key Words : $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ transparent ceramic; First principle; Electron structure; Optical properties

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 稀土发光概述.....	1
1.2 稀土发光基质.....	1
1.3 透明陶瓷的发展现状.....	2
1.4 钡基复合钙钛矿透明陶瓷材料.....	3
1.4.1 钡基复合钙钛矿的组分与结构	3
1.4.2 钡基复合钙钛矿的理论计算研究	5
1.5 存在的问题.....	6
1.6 本文的研究目的与内容.....	6
第 2 章 研究的理论基础	8
2.1 光与介质作用的过程.....	8
2.2 介质的复介电系数和复折射率.....	10
2.2.1 电磁波与各向异性介质作用的情况	11
2.2.2 电磁波与真实介质作用的情况	12
2.3 材料的介电性能微观物理模型.....	13
2.3.1 经典物理模型	14
2.3.2 半经典物理模型	16
2.4 第一性原理计算.....	18
2.4.1 密度泛函理论	19
2.4.2 CASTEP	21
第 3 章 第一性原理参数设置与调试	23
3.1 晶格模型建立.....	23
3.1.1 超晶胞方法	23
3.1.2 虚拟晶体近似方法	24
3.1.3 理论计算模型	25
3.2 CASTEP 收敛性测试	28
3.3 几何优化.....	29
3.3.1 几何优化参数设置	29
3.3.2 确定 SC 方法建模的计算模型	29
3.4 物性计算.....	32
3.4.1 电子结构参数设置与调试	32
3.4.2 光学性能参数设置与调试	35

第 4 章 六方 $Ba(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的光学性能研究	36
4.1 组分对晶格结构的影响.....	36
4.2 晶格结构对电子结构的影响.....	40
4.2.1 $Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的电子结构	40
4.2.2 $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的电子结构	43
4.2.3 $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的电子结构	47
4.3 电子结构对光学性能的影响.....	51
4.3.1 $Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的光学性能	51
4.3.2 $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的光学性能	53
4.3.3 $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的光学性能	54
4.4 本章小节.....	57
第 5 章 立方 $Ba(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的光学性能研究	59
5.1 组分对晶格结构的影响.....	59
5.1.1 SC 方法几何优化计算结果与分析	59
5.1.2 VCA 方法几何优化计算结果与分析.....	61
5.1.3 SC 方法与 VCA 方法结果对比.....	62
5.2 晶格结构对电子结构的影响.....	63
5.2.1 SC 方法电子结构计算计算结果与分析	63
5.2.2 VCA 方法电子结构计算计算结果与分析.....	68
5.2.3 SC 方法与 VCA 方法结果对比.....	71
5.3 电子结构对光学性能的影响.....	72
5.3.1 SC 方法光学性质计算结果与分析	72
5.4 本章小结.....	81
第 6 章 立方 $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 的光学性能研究	83
6.1 组分对晶格结构的影响.....	83
6.1.1 SC 方法几何优化计算结果与分析	83
6.1.2 VCA 方法几何优化计算结果与分析.....	84
6.1.3 SC 方法与 VCA 方法结果对比.....	85
6.2 晶格结构对电子结构的影响.....	87
6.2.1 SC 方法电子结构计算计算结果与分析	87
6.2.2 VCA 方法电子结构计算计算结果与分析.....	92
6.2.3 SC 方法与 VCA 方法结果对比.....	93
6.3 电子结构对光学性能的影响.....	95
6.3.1 SC 方法光学性质计算结果与分析	95

6.4	本章小结.....	105
第 7 章	总结与展望	107
7.1	总结.....	107
7.2	展望.....	108

第1章 绪论

材料科学传统意义上是一门通过实验研究材料组成、结构、物性以及其服役环境四者关系的学科。随着凝聚态物理相关理论的发展和计算机技术的进步，研究者找到了研究材料组成结构与物性之间关系的新思路——通过第一性原理计算预测材料物性。而现在正值计算方法趋于成熟，数据分析和机器学习等新技术出现的阶段^[1-3]，材料计算这种研究手段已经让材料科学这一学科做好了发生巨大变化的准备。2019年2月底，研究者推出了首个包含完整拓扑性质的材料数据库——“拓扑电子材料目录”^[4]。其算法正是使用第一性原理自动计算任意晶体材料的能带结构，并根据其对称性质分类将其加入拓扑材料数据库中。其他研究者可以通过该目录查阅自己感兴趣的材料是否具有或者有哪些拓扑性质，再通过实验制备材料并测试验证。这正说明了第一性原理计算在材料性能预测方面有很大优势，对指导材料设计具有重要的科学意义。所以本文以第一性原理计算为手段研究本征钡基复合钙钛矿的组分、晶格结构、电子结构和光学性能之间的关系，解释影响本征材料光学性能的因素，尝试找出光学性能随着结构组分变化的规律。

绪论部分从稀土发光材料存在的问题为切入点，从透明陶瓷用作基质材料发展现状（1.1节～1.3节）、钡基复合钙钛矿陶瓷的研究背景（1.4节）以及目前仍待解决的问题（1.5节）三个方面来说明我们研究的动机和意义。

1.1 稀土发光概述

稀土发光的物理过程简单来说是镧系稀土离子吸收能量后其4f轨道的电子受激跃迁至更高能级后，处于激发态的电子通过向外辐射发光的方式退激发回到低能量状态的过程。

稀土发光材料是由不能发光的基质与作为激活剂的稀土离子组成的。有时还需加入敏化剂以将外界能量吸收并传递给稀土离子。大多数的稀土离子具有光学活性，而且最外层电子轨道为全充满的 $5s^25p^6$ 轨道能部分屏蔽了基质的晶体场作用，所以稀土发光材料的发光谱线保持了稀土元素离子形态的特征。此外，由于自旋-轨道耦合效应，4f轨道发生能级劈裂使4f电子拥有丰富的跃迁形式。稀土离子这样特殊的电子结构使得稀土发光材料表现出诸如：发光谱线具有特征性、光谱纯度高、吸收发射范围广以及转换效率高等优异发光性质。正是由于其优异的发光性能，稀土发光材料广泛的应用于节能照明、电子信息、光电探测和光转换等领域^[5, 6]。

1.2 稀土发光基质

随着稀土发光材料应用范围的扩大，人们对于稀土发光材料服役性能提出了更高的要求。常用于稀土离子掺杂的基质主要是基于硅酸盐体系、铝酸盐体系和氮化物体系等透明

材料，而这些材料均存在物理化学性质不稳定、熔点低、导热性差等问题，难以满足在激光光学、高能粒子探测等极端环境下应用的要求。

于是人们提出使用透明单晶替代透明材料的想法。因为透明单晶具有导热性好、化学性质稳定和光学性能优异等特点。例如透明氧化铝单晶(Al_2O_3)可以作为红外波段的光学窗口材料，钇铝石榴石(YAG)单晶可作为激光器的发光基质材料。但是透明单晶存在结构容忍度低，难以提高稀土离子的掺杂浓度，单晶生长过程十分复杂的问题。这些问题使得其生产成本过高，难以大面积推广和使用。

直到 1962 年，Coble^[7]首次成功制备了多晶氧化铝半透明陶瓷，其直线透过率达到 15%。这项研究为学者们寻找合适的发光基质材料提供了新的思路，即采用多晶的透明陶瓷作为基质材料而不需要制备成本高昂的透明单晶。透明陶瓷除了具有透明单晶耐高温、高导热、高强度和性质稳定的特点之外，还有着透明单晶无法比拟的结构容忍性和允许激活离子高浓度掺杂的优势。在生产条件方面，透明陶瓷具有烧结温度低、形貌尺寸易于控制和生产成本相对较低的优势，是一种非常具有潜力的透明基质材料。

1.3 透明陶瓷的发展现状

自从多晶氧化铝半透明陶瓷面世以来，研究者对透明陶瓷展开了深入研究，制备出一系列的透明陶瓷。按光学功能分类则可以分为，红外光学窗口陶瓷、激光透明陶瓷、透明闪烁陶瓷、透明铁电陶瓷和高折射率光学陶瓷等。下面我们以透明陶瓷用作激光增益介质与稀土闪烁体为例，对透明陶瓷的发展现状进行介绍。

从 1960 年 Maiman^[8]在 Hughes 实验室制备出了单晶红宝石激光器开始，研究者就一直在寻找着性质优异的固体激光器的增益介质，而透明陶瓷的出现让研究者看到了其作为激光材料的发展潜力。1966 年，Hatch 等^[9]制备出能实现激光震荡的透明陶瓷 $\text{Dy}^{2+}: \text{CaF}_2$ 。1995 年，Ikesue 等^[10]制备出了透明多晶的 Nd: YAG 透明陶瓷并获得了激光输出。1999 年，Konoshima 公司^[11]制备了 Nd: YAG 的透明陶瓷，其极高的致密度使其光学性能接近单晶形态的性能，在 1064 nm 处散射损耗只有 0.002 cm^{-1} 。2004 年，Tanzi 等^[12]制备出的 Nd: YAG 透明陶瓷激光性能超越了同尺寸同掺杂浓度的 Nd: YAG 单晶。

因为稀土闪烁体受到电离辐射照射而能发出闪光，所以广泛应用于核医学成像、高能物理和地址勘测等领域。稀土闪烁晶体主要可以分为卤化物体系和氧化物体系两种^[13]。卤化物虽具有较小禁带宽度、低熔点和高发光效率等优点，却存在着易潮解的致命问题。氧化物虽然具有性质稳定、发光衰减时间短等优点却存在着制备晶体带来高生产成本的问题。研究者为解决氧化物体系的高熔点的问题而制备出 Eu: Lu_2O_3 , Eu: $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3$, Ce: BaHfO_3 , Pr: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 等透明陶瓷闪烁体^[5]。2006 年，李会利^[14]使用共沉淀的方法制备了 Ce: LuAG 粉体，并通过固相反应合成透明陶瓷，在 550 nm 处的透过率可以提高到 77%，而损耗只有 0.079 mm^{-1} 。2018 年 Li 等^[15]在深度氧气气氛下退火消除 Ce, Mg: LuAG 的缺陷而提高 Ce³⁺价态，使其闪烁效率得以显著提升。

以上两个例子不仅说明了透明陶瓷作为发光基质材料在极端服役环境下具有其他材料无法比拟的优势，而且体现了研究者对透明陶瓷相当高的关注程度。对透明陶瓷的研究正在稳步推进，说明透明陶瓷正是有竞争力的新型稀土发光基质材料。

1.4 钡基复合钙钛矿透明陶瓷材料

钡基复合钙钛矿陶瓷最早因其高介电系数和较高的品质因子而被用作微波介质材料。它通常用于制造在微波频段通讯介质滤波器中的谐振器，接受和发射特定频率的电磁波以及过滤掉其他频率的旁带信号和杂散信号。钡基复合钙钛矿陶瓷材料应用范围是频率较低的微波红外波段，那其对更高频率电磁波的响应性能又会怎么样呢？

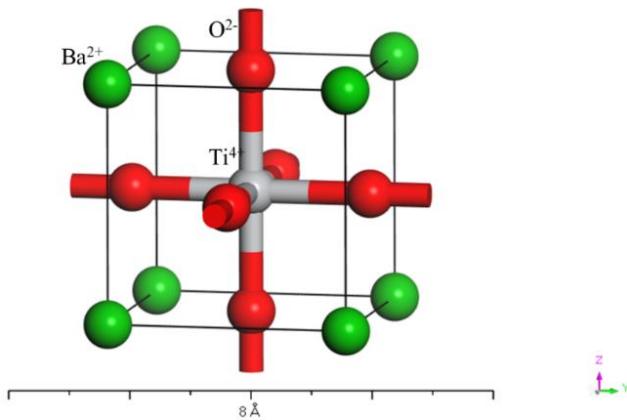
近年来有许多研究者也关注到了钡基复合钙钛矿陶瓷在可见光波段下的光学性能。2005年，Murada公司^[16-18]制备出了顺电相的立方晶系 LUMICREA 透明陶瓷，采用的基体正是已在通讯领域商用化的 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT)，其具有较高的折射率和透过率而被应用在 CASIO 的相机镜头上。2010年，Jiang 等^[19]采用了 Sn^{4+} 取代 BMT 中的部分 B 位离子得到了 B 位离子无序的光学各向同性的立方 Sn^{4+} : BMT。立方 Sn^{4+} : BMT 在 580 nm 处透过率为 66 %，在 1600 nm 处折射率达到 2.09。2011年，Kurokawa 等^[20]制备出高折射率的 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 透明陶瓷，进行 Nd^{3+} 掺杂后获得了比 YAG 更宽的荧光光谱，此陶瓷可应用于超短波脉冲激光器和可调谐激光器。2014年，本课题组的石映曦^[21]在 $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 体系中掺入 1 mol% 稀土离子 Sm^{3+} ，掺杂后的陶瓷在 407 nm 作为有效激发波长下获得了多种激发峰谱线，说明了其具有作为近紫外波段稀土发光材料的潜力。

以上研究结果表明，因为已商业化投入通讯领域的钡基复合钙钛矿材料可制作成透明陶瓷，并可通过掺入稀土离子制成稀土发光材料进一步扩大应用领域的范围，所以可以推测钡基复合钙钛矿体系作为稀土发光基质材料有很大的潜力。

1.4.1 钡基复合钙钛矿的组分与结构

一、钙钛矿结构

简单钙钛矿型材料是指化学通式为 ABO_3 ，结构与钙钛矿(CaTiO_3)相同的一类三元化合物(见图 1.1)。简单钙钛矿结构，A 位占据顶角位置，通常由+1 价的碱金属离子($\text{K}^{1+}, \text{Na}^{1+}$)或者+2 价金属离子($\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ 等)占据。B 位占据氧八面体位置的中心，通常为+4 价或+5 价的过渡金属离子($\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ 等)。

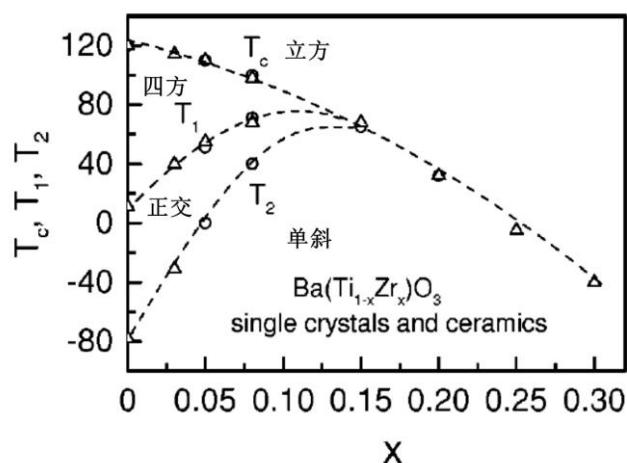
图 1.1 ABO_3 的简单钙钛矿结构

二、钡基复合钙钛矿

钡基复合钙钛矿体系 $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 中, A 位由 Ba^{2+} 离子占据, B 位离子处于氧八面体内。B 位离子常常是+4 价常有如 Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} 等阳离子, 最后形成 $\text{Ba}(\text{B}'^{4+}_x \text{B}''^{4+}_{1-x})\text{O}_3$ 的形式。在保证晶体整体电中性的情况下, B 位离子也允许填入不同价态的离子, 如 B' 为+2 价常有 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} 等阳离子, B'' 为+5 价常有 Nb^{5+} , Ta^{5+} 等阳离子, 最终形成 $\text{Ba}(\text{B}'^{2+}_{1/3} \text{B}''^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ 的形式。

1) $\text{Ba}(\text{B}'^{4+}_x \text{B}''^{4+}_{1-x})\text{O}_3$ 体系

以简单的钡钛矿 (BaTiO_3) 为例, 对 B 位掺入 Zr^{4+} 离子是研究改性 BaTiO_3 使用最多的离子, 由于 Zr^{4+} 离子 (0.087 nm) 与 Ti^{4+} 离子 (0.0745 nm)^[22] 半径接近而形成连续固溶体 (x 可取 0 ~ 1 之间任意值)。 BaTiO_3 具有三个相变温度点, 在常温下为四方相, 掺入离子半径更大的+4 价阳离子之后, 会使晶格常数增大, 导致晶型的改变。以 Zr^{4+} 为例: 当掺入比例 x 在 0 ~ 0.15 范围内逐渐增大时, 让 BaTiO_3 的三个相变点 T_1 (正交-四方), T_2 (单斜-正交), T_c (四方-立方) 逐渐靠拢, 在 x 超过 0.15 时, 三个相变点合在一起, 在常温下为高对称的立方相, 低温则为单斜 (见图 1.2)。

图 1.2 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 温度-组分相图^[23]

2) $\text{Ba}(\text{B}'^{2+}_{1/3}\text{B}''^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ 体系

该体系具有六方和立方两种结构：当占据的 B' 和 B'' 无序排列的时候为立方晶型，空间群为 $Pm\bar{3}m$ ，如图 1.3 a) 所示。当 B' 和 B'' 有序排列的时候为六方晶型，空间群为 $P\bar{3}m1$ ， $[\text{B}'\text{O}_6]$ 和 $[\text{B}''\text{O}_6]$ 氧八面体骨架呈现出 1:2 层状有序- $[\text{B}'\text{O}_6]$ - $[\text{B}''\text{O}_6]$ - $[\text{B}'\text{O}_6]$ - $[\text{B}''\text{O}_6]$ - $[\text{B}'\text{O}_6]$ - $[\text{B}''\text{O}_6]$ 的方式排列，如图 1.3 b) 所示。 $\text{Ba}(\text{B}'^{2+}_{1/3}\text{B}''^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ 中的晶型受到 B 位离子半径差、电荷差和工艺过程的影响。如果 B' 与 B'' 的离子半径相差越大、电荷差越大，则 B 位离子倾向于无序排列，呈立方结构；如果半径接近、电荷差越小， B 位离子倾向于 1:2 有序排列，呈六方结构。延长烧结时间或者经过退火处理的样品， B 位离子的有序性一般会增加^[24, 25]。

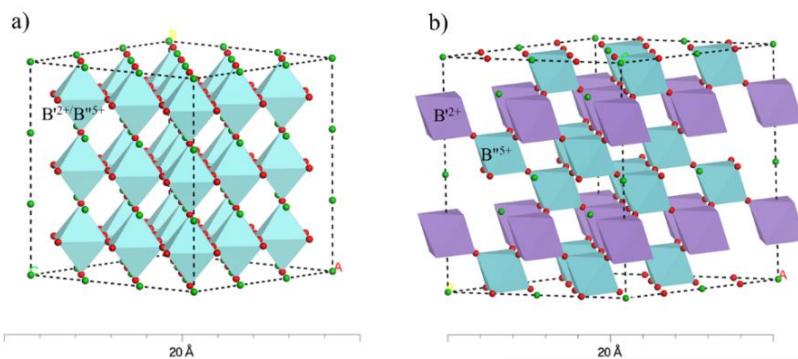


图 1.3 无序 B 位离子排列立方晶型结构 1:2 有序 B 位离子排列六方晶型结构(Polyhedron)

1.4.2 钡基复合钙钛矿的理论计算研究

正如在绪论开头谈到第一性原理计算在研究材料物性，预测性质方面相比实验有很多优势，近年来有研究者通过第一性原理计算手段研究钡基复合钙钛矿材料的电子结构，从不同的角度讨论了结构组分与介电性能或是与光学性能的关系。

一方面，研究者从电子结构和晶格振动的角度出发讨论了在 IR 和微波波段下介电响应情况。Vanderbilt、Baroni、Reasta、Ghosez 和 Gonze 等^[26-31]人都使用第一性原理计算手段在简单钙钛矿的介电性能方面做了大量原创性的研究，并对具体介电物理理论做了验证。Cockayne^[32]等利用 Born 和 Huang 的晶格动力学成果对 $\text{Ba}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}; \text{B}^{5+} = \text{Nb}, \text{Ta}$) 在 NIR 波段下的介电常数进行了计算。代亚东^[24]分析和讨论了六方 B 位离子 1:2 有序 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN) 和 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN) 的电子结构，发现 Zn 比 Mg 多出的 3d 电荷改变了体系内电荷密度与化学键是二者介电性能差异的原因。由于材料的介电系数与光学性质存在物理关系，因此钡基复合钙钛矿材料的介电性质的研究对于其光学性能计算工作也有参考价值。

另一方面有研究者从电子能带间跃迁的角度切入，计算了在可见光范围内电子跃迁对介电性能和光学性能的影响。Khenata 等^[33]通过第一性原理计算了立方相 BaTiO_3 和 BaZrO_3 的电子结构，比较了不同压力调控下带隙的打开程度并讨论了其对光学性质的影响。

Cavalcante 等^[34]通过第一性原理计算了 BaZrO₃的电荷差分梯度,认为晶格的畸变导致了禁带宽度减小和离子电荷密度的转移,从而影响了发光性能。Ehsan 等^[35]计算了六方 Ba₅M₄O₁₅(M = Ta, Nb)的(111)晶面电子结构,分析得出 Ba₅Ta₄O₁₅ 和 Ba₅Nb₄O₁₅ 的复介电系数虚部的主峰对应于[MO₆]氧八面体的从 O-2p 到 Ta-5d 或 Nb-4d 的带间电子跃迁。杨等^[36]通过对 BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 的光学性质进行研究,认为 Ti-d 和 O-p 轨道的电子向 Ti-d 和 Zr-d 轨道跃迁造成了介电系数虚部的第一个峰和第二个峰,O-s 轨道的电子向 Ti-d 轨道跃迁造成了第三个峰。本课题组的魏宾^[25,37]对六方相 BMN 的电子结构进行计算,得出 d-p 轨道杂化的 Nb-O 共价键提供了其费米面附近的中间能级;并计算了 BMN 沿[100]和[001]方向上的复介电函数、吸收系数和反射率等光学性质,得出了在两个方向上近乎光学同性的结论。

以上研究说明:通过计算探讨钡基复合钙钛矿组分结构与光学性能联系具有可行性。

1.5 存在的问题

钡基复合钙钛矿透明陶瓷的光学性能探究尚处于从实验角度研究的阶段。由于钡基复合钙钛矿体系的组分结构变化丰富,实验研究该体系性能变化工作量太过巨大。通过实验去寻找结构组分与光学性能的关系,如此“Trial & Error”的方法并非是寻找出性质符合要求的稀土发光基质材料的最优方案。

实际应用于发光基质的透明陶瓷需要尽可能满足低反射、高透过、低损耗的光学性能要求。光学损耗根据产生的根源不一样,可以分为吸收和散射。前者被认为是由于光与介质作用造成的本征损耗,而后者被认为是由材料制备过程中产生的各种宏观缺陷所导致的非本征损耗。因为缺乏将本征损耗和非本征损耗分开研究有效的实验手段,所以研究透明陶瓷的本征损耗十分困难。研究者很难从实验中判断,对透明陶瓷的工艺优化是否使得光学性能接近了本征的光学性能。

再退一步说,以往研究者对于钡基复合钙钛矿的计算研究都聚焦在其电子结构、晶格结构、介电铁电性能与其微波通讯服役性能的关系上。虽然介电性质与光学性质之间有着紧密的物理联系,并且已有研究者对部分钡基钙钛矿材料的光学性能进行了计算,但是并没有系统的分析比较过不同组分对于光学性能的影响。

1.6 本文的研究目的与内容

综合前面的讨论可以看出,原本应用于微波通讯领域的钡基复合钙钛矿陶瓷可以制备成具有优异的光学性能透明陶瓷,预示了其用作稀土发光基质材料上的潜力。对其研究具有重要的意义与价值,相关的实验与理论计算也佐证了这一观点。

本文利用第一性原理计算手段分析预测不同组分下钡基复合钙钛矿材料的本征光学性质。具体方案为建立可能存在的钡基复合钙钛矿模型,使用量子力学程序 CASTEP 对 Ba(B'B")O₃ 模型进行几何优化,得出系列化不同物相的稳定结构。再对优化好的晶格模型

进行能带结构、态密度等电子结构性质计算，通过分析晶体的结构组分变化对带间电子跃迁行为、体系电荷密度分布价键影响，用于分析材料组成结构与电子结构的对应关系。联系之前对电子结构计算结果，探讨在可见光学波段下带间电子跃迁性质变化对复介电系数虚部的影响，以至于对光学性能的影响。最后分析解释其结构、组分和光学性能的关系，得出作为稀土发光基质的钡基复合钙钛矿陶瓷设计规律，用以发展在光谱调制领域的应用。本文的主要研究内容如下，研究思路如图 1.4 所示。

一、材料组分对晶格结构的影响

建立六方和立方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 以及立方 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的晶体模型，使用几何优化确定不同物相的稳定结构，得出系列化代表性 $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 模型。

二、晶格结构对电子结构的影响

采用 CASTEP 优化好的晶格模型进行能带结构、态密度等电子结构性质计算，通过分析晶体的结构组分变化对带间电子跃迁行为、体系电荷密度分布以及价键电子云重叠概率影响，用于分析材料组成结构与电子结构的对应关系。

三、电子结构对光学性能的影响

使用 CASTEP 计算系列结构的光学性能，联系之前对电子结构计算结果，探讨在可见光学波段下带间电子跃迁性质变化对复介电系数虚部的影响，以至于对光学性能的影响。最后分析解释其结构、组分和光学性能的关系，得出稀土发光 $\text{Ba}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 基质的设计规律。

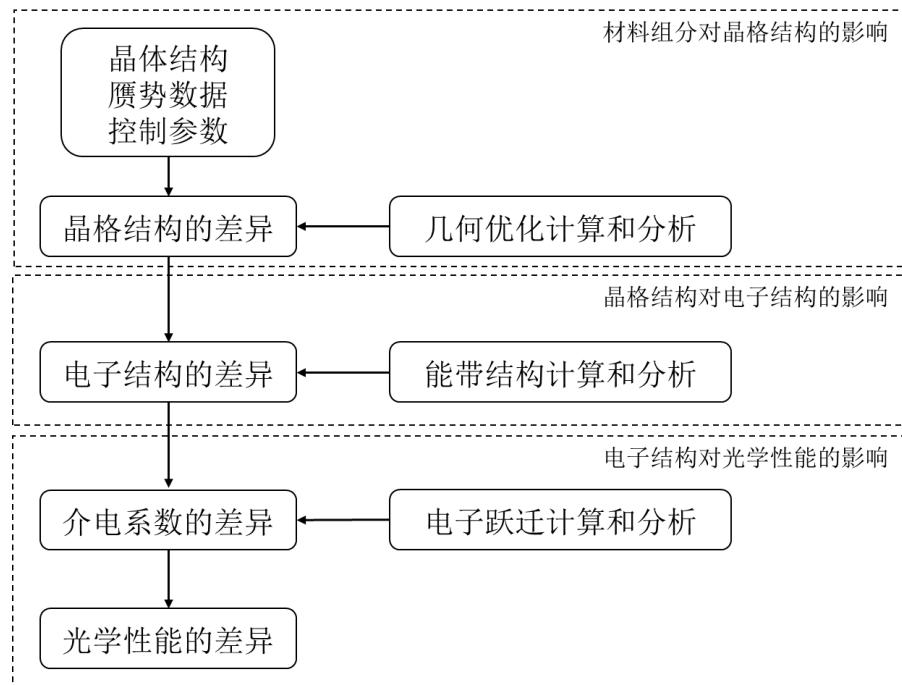


图 1.4 研究思路

第2章 研究的理论基础

在第二章对研究的理论基础的介绍将分为两个部分：一个部分是介绍光与介质作用的过程（2.1 节）、光学性能与材料介电性能的物理关系（2.2 节）以及材料的介电性能微观物理模型（2.3 节）。另一个部分是从 DFT 方法和 CASTEP 软件两个方面介绍本论文中使用的第一性原理计算手段（2.4 节）。

2.1 光与介质作用的过程

光与固体介质作用过程可以被简单地分为三个部分：在介质表面被反射、在介质中传播和透射出介质。当入射光照射到介质表面的时候，一部分光在介质表面被反射，另一部分光进入介质内部。如果在光能到达介质后表面的情况下，光会再一次发生反射，也有可能会有一部分光透射出介质。如图 2.1 所示。

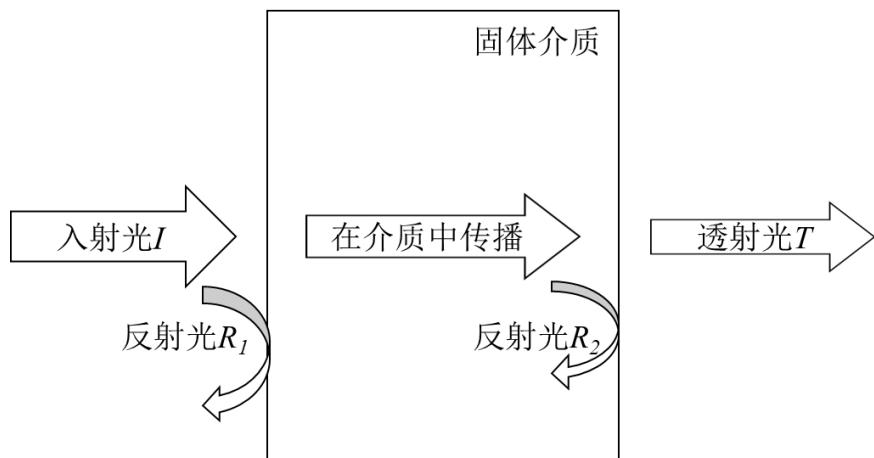


图 2.1 光与介质作用的过程的三个部分

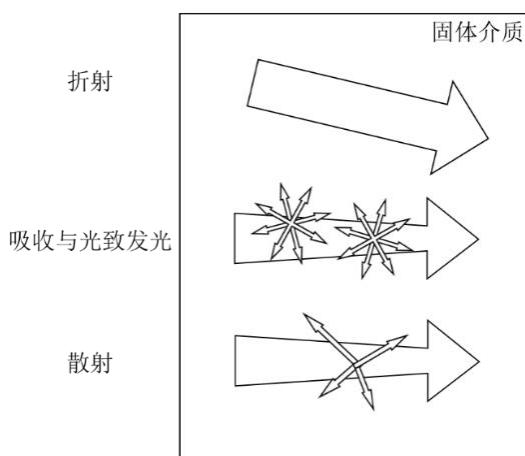


图 2.2 光与介质的四个作用方式

其中折射现象是由于光在固体介质内外传播的速度不一样造成的，并不影响光在介质中传播的强度。不同频率的光在介质中的传播速度不同，并按照不同的折射角散开，发生光的色散。

吸收现象是光通过介质后光的强度会因为光能部分转换为其他形式的能量而减弱的情况。光的频率与固体介质中固有的电偶极矩振动频率或者是电子跃迁角频率接近而发生共振导致光的能量被固体介质吸收。

光致发光是固体介质中受到光照射后，受激发的原子通过向外辐射的方式释放多余能量的现象。原子选择以辐射的形式释放能量，而非通过无辐射过程将多余能量转换为热，发光方向随机而且可能频率与入射光的不同。

散射是光在介质中传播方向发生了改变的现象。在传播过程中，光可能只改变光波矢方向而波长不变，此过程被称为弹性散射；而光的波长也发生变化时，则被称为非弹性散射。此外，在发生非弹性散射时，光可能将能量传递给介质使自身频率下降，也可能从介质中获得能量使得频率升高。

现在，我们进一步讨论描述上述光学过程所需要使用的主要光学参数。光在介质表面发生反射通常使用反射率来衡量，代表着反射光与入射光的能量比值，记作 R 。而透过界面的透射光能量与入射光的能量比值，我们称为透射率，记作 T 。在不考虑吸收和散射等能量损耗的情况下，入射光的能量在反射光和折射光中重新分配但总能量保持不变。

$$R + T = 1 \quad (2.1)$$

描述光在固体介质表面发生折射的折射率 n ，被定义为在真空中的光速与介质中的传播速度的比值，即：

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.2)$$

Lambert 总结了大量的实验结果得出：平行光在介质中传播由于介质的吸收与散射，光强从 I 减小到了 $I - dl$, dI/I 应该与吸收层的厚度 dl 成为正比，用衰减系数 α 描述衰减比例。即得到 Lambert-Beer 定律：

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2.3)$$

所以如图 2.2 所示，发生了内反射的情况下，透过率 T 可以被表示为：

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha l}(1 - R_2) \quad (2.4)$$

虽然说光的吸收和散射过程在本质上有所不同，在实际测量的时候很难区别它们对于透射光强的影响，在实际工作中常常将两个因素的影响考虑到一起，将衰减系数表示为 K ，散射系数表示为 h ，则有：

$$\alpha = K + h \quad (2.5)$$

以 Rayleigh 散射为例，该散射用于经典的描述不均匀介质对光的散射。用 N 表示介质中单位体积内的散射中心个数， σ_s 表示散射中心的散射界面，只考虑散射不考虑吸收，则有：

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l}, \alpha \equiv N\sigma_s \quad (2.6)$$

且散射界面与入射光波长有如下关系：

$$\sigma_s \propto \frac{1}{\lambda^4} \quad (2.7)$$

关于光致发光现象，十九世纪的 George Stokes 做了大量的研究，他发现发光的波长总大于吸收的波长，二者波长差被称为 Stokes 位移(Stokes Shift)；例外的情况发光波长小于吸收波长，二者差则被称为反 Stokes 位移(Anti-Stokes Shift)。由于发光现象来源于原子的受激辐射，而此过程需要使用此现象发现时起 50 多年后才出现的量子力学去解释的，很难用经典宏观的光学参数去描述这个现象。本论文的研究重点在于本征透明陶瓷的光学性能理论计算研究，对于散射现象，来源于材料的非本征缺陷，诸如气孔和杂质等引起的散射；而对于光致发光现象，主要来源于掺入的稀土离子中电子跃迁。二者均非属于钡基复合钙钛矿基质的本征光学性能的讨论范围，所以本文不多做讨论。

2.2 介质的复介电系数和复折射率

研究没有电荷分布和传导电荷的非铁磁性均匀绝缘介质中时谐平面电磁场的传播的情形。由此条件下的 Maxwell 方程：

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

可以得到电场 \mathbf{E} 和磁场 \mathbf{B} 的偏微分方程：

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{E} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} &= 0 \\ \nabla^2 \mathbf{B} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} &= 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

若令：

$$\nu = \frac{1}{\sqrt{\mu \varepsilon}} \quad (2.10)$$

ν 表示交变电磁场以速度 ν 在介质中传播速度，则电磁波在真空中传播速度（光速）为：

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \quad (2.11)$$

由式(2.2)可知折射率 n 与相对介电系数 ϵ_r 和相对磁导率 μ_r 的关系:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (2.12)$$

除了非铁磁性介质之外，大多数的介质的磁性都很弱，可以近似认为 $\mu_r \approx 1$ 。因此，折射率与介电系数的关系(2.12)可以进一步表示为:

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.13)$$

各向同性介质对不同频率的电磁波的介电极化响应程度也不一样，即 ϵ 是频率的函数 $\epsilon = \epsilon(\omega)$ ，使得有着不同频率的复色光在介质中发生色散。电位移矢量 \mathbf{D} 与电场 \mathbf{E} 方向相同，呈线性关系:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\omega) &= \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \mathbf{E}(\omega) \\ &= \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}(\omega) \end{aligned} \quad (2.14)$$

此外，从光与介质相互作用来看，通常情况下介质与磁场相互作用远比电场作用微弱。所以在此只考虑电场 \mathbf{E} 的偏微分方程(2.12)，其偏微分方程有时谐平面电磁波（单色平面光波）的解，即：

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(kr - \omega t)} \quad (2.15)$$

其中 \mathbf{k} 为波矢，方向垂直于电场方向，大小满足如下关系:

$$|\mathbf{k}| = \omega \sqrt{\mu \epsilon} = \frac{\omega}{v} = \frac{n\omega}{c} \quad (2.16)$$

入射光强度 $I(\omega)$ 定义为平均入射能流，与能量密度关系 $\rho(\omega)$ 如下:

$$I(\omega) = \rho(\omega) v = \frac{\epsilon}{2\sqrt{\mu\epsilon}} E^2(\omega) \quad (2.17)$$

由 Fresnel 公式可得正入射时反射率 R 和透射率 T 与介质折射率 n 的关系:

$$\begin{aligned} R &= \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \\ T &= \frac{4n}{(n+1)^2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.2.1 电磁波与各向异性介质作用的情况

在前两节我们讨论的是在各向同性介质中的情况，电位移矢量 \mathbf{D} 与电场 \mathbf{E} 方向相同。而在晶体中往往是各向异性的，用于描述电位移矢量 \mathbf{D} 与电场 \mathbf{E} 的关系的式(2.18)可以化为

(2.29)。其中介电系数张量经过主轴变换之后可以写成对角矩阵的形式，介电矩阵对角主元大小关系和晶体的对称性有关系，如下表 2.1 所示。

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

表 2.1 晶系、介电矩阵对角元素和光学方向性的关系

晶系	主轴坐标系介电系数矩阵	矩阵对角元素	光学分类
三斜、单斜、正交	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$	双轴晶体
三方、四方、六方 立方	$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$	$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$ $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$	单轴晶体 各向同性

2.2.2 电磁波与真实介质作用的情况

真实介质中并非如同理想绝缘介质而会存在漏电流，这个现象被称为介质损耗。真实介质对交变电磁场的响应极化存在着相位滞后的情况，我们可以用复介电系数表示表示真实材料的介电性质：

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.19)$$

$Re(\varepsilon) = \varepsilon_1$ 表示位移电流的贡献，实部并不引起电磁波能量的耗散。 $Im(\varepsilon) = \varepsilon_2$ 表示传导电流项，虚部表示电磁波能量的耗散。折射率与介电系数的关系仍然存在，所以折射率 n 要复数表示：

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (2.20)$$

$Re(\tilde{n}) = n$ 为折射率， $Im(\tilde{n}) = \kappa$ 为消光系数。介电系数和折射率的关系式(2.13)仍然存在，复介电系数和复折射率二者关系如下表示：

$$\varepsilon_r = \tilde{n}^2 \quad (2.21)$$

它们实部与虚部有如下关系：

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon_2 = 2n\kappa \end{cases} \quad (2.22)$$

$$\begin{cases} n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{1/2} \\ \kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{1/2} \end{cases} \quad (2.23)$$

将式(2.16)与式(2.20)代入式(2.15)中可得：

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{\kappa\omega r}{c}} e^{i\omega(\frac{nr}{c} - t)} \quad (2.24)$$

其中 $e^{-\kappa\omega r/c}$ 为衰减项，消光系数 κ 决定着介质中随着传播距离变化电场强度的衰减的程度； $e^{i\omega(nr/c-t)}$ 为传播项，折射率 n 决定着介质中电场的空间周期。在不考虑散射的情况下，由式(2.3)、式(2.16)、式(2.17)和式(2.23)，吸收系数 α 可以写为：

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{\omega\sqrt{2}}{c} \left(-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

式(2.18)的 Fresnel 公式可以改写为：

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \\ T &= \frac{4\tilde{n}}{(\tilde{n} + 1)^2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

引入能量损失函数 $L(\omega)$ 描述在电子经过均匀的电介质材料所引起能量耗散现象：

$$L(\omega) = \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (2.27)$$

此外，在复分析中使用的 Kramers-Kronig (K-K) 关系，用来处理实部和虚部不是独立的复函数，只要已知实部或者虚部就可以重建出完整的复函数^[38]。对于光学性质的实验测量很有帮助，可以在测得吸收系数 α 之后通过 K-K 关系求出折射率 n ；同样对于介电系数谱的情况，可以测出实部后根据 K-K 关系求解虚部。我们以处理复介电系数的函数为例，K-K 关系的数学表达式如下：

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \end{cases} \quad (2.28)$$

其中 \mathcal{P} 表示 Cauchy 主值。

2.3 材料的介电性能微观物理模型

在这一小节中我们将讨论两个用来描述光与介质作用的物理模型。其一是经典的物理模型，将光以经典电磁场的形式，材料的微观结构抽象成经典的偶极振子来描述；其二是半经典的物理模型，将光作为经典连续的电磁场的形式处理，而将原子能级和晶格振动量子化，以描述光与材料中电子或声子相互作用的情况。

经典的物理模型对于解释材料中自由电子在可见紫外波段的造成的金属反射现象和晶格振动导致在红外微波波段的光吸收现象十分合理。而半经典的物理模型则很适合解释半导体与绝缘体中电子带间跃迁、引入缺陷生成激子能级跃迁等过程导致的吸收和发光现象。

2.3.1 经典物理模型

经典物理模型的基本思想就是偶极振子在外加交变电场下受迫振动，在电场频率与其固有振动频率一致的时候出现共振，对于电场的能量吸收最大，即导致光吸收现象的产生^[39,40]。固体材料中的偶极振子的假设来自于原子核与电子、阴离子与阳离子以及极性分子的振动。

以中性原子中的原子核与电子振动为例，假设原子核质量远大于电子质量 $m_N \gg m_e$ 便可忽略原子核的运动。在同式(2.15)形式交变电场 $\mathbf{E}(t)$ 的作用方向上，电子相对于原子核的位移 \mathbf{r} ，中性原子发生电子极化现象：

$$m_e \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m_e \omega_0^2 \mathbf{r} = -e \mathbf{E}(t) \quad (2.30)$$

其中 γ 为阻尼系数，同频率一个量纲。方程(2.30)有通解：

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.31)$$

$$\mathbf{R}_0 = \frac{-e \mathbf{E}_0}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (2.32)$$

电子振动频率与电场频率接近而共振极化产生的偶极矩记为 $\mathbf{P}_{resonant}$ ，单位体积内有 N 个电子，而电偶极矩 $\mathbf{p} = -e \cdot \mathbf{r}$ ，则有：

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{resonant} &= N \cdot \mathbf{p} \\ &= N \cdot (-e \cdot \mathbf{r}) \\ &= \frac{e^2 N \mathbf{E}}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \end{aligned} \quad (2.33)$$

介质在电场作用下出现极化相应分为与电场共振的 $\mathbf{P}_{resonant}$ （与频率相关）和非共振的 $\mathbf{P}_{background}$ （与频率无关），所以式(2.14)可以改写为：

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P} \\ &= \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}_{background} + \mathbf{P}_{resonant}(\omega) \\ &= \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}_{resonant}(\omega) \end{aligned} \quad (2.34)$$

式(2.33)代入式(2.34)并与式(2.14)比较可得 $\epsilon_r(\omega)$ ：

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi + \frac{e^2 N}{m_e \epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (2.35)$$

$$\epsilon_1(\omega) = \text{Re}[\epsilon_r(\omega)] = 1 + \chi + \frac{e^2 N}{m_e \epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.36)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \text{Im}[\varepsilon_r(\omega)] = \frac{e^2 N}{m_e \varepsilon_0} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.37)$$

若定义静态介电系数 $\varepsilon_{st} \triangleq \varepsilon_r(0)$ 与光频介电系数 $\varepsilon_\infty \triangleq \varepsilon_r(\infty)$, 则:

$$\varepsilon_{st} = 1 + \chi + \frac{e^2 N}{m_e \varepsilon_0 \omega_0^2} \quad (2.38)$$

$$\varepsilon_\infty = 1 + \chi \quad (2.39)$$

如图 2.3 所示的就是一个固有振动频率 ω_0 为 100 THz, 阻尼系数 γ 为 5 THz 的偶极振子的情况, 其静态介电系数 ε_{st} 为 12.1, 光频介电系数 ε_∞ 为 10。计算得出其随频率变化如 a) 图所示, 其折射率 n 与消光系数 κ 随频率变化如 b) 图所示。我们可以看出在固有振动和频率处出现了相对介电系数虚部的最高峰的同时消光系数也达到了极值, 说明出现共振导致了光的能量被偶极振子所吸收。

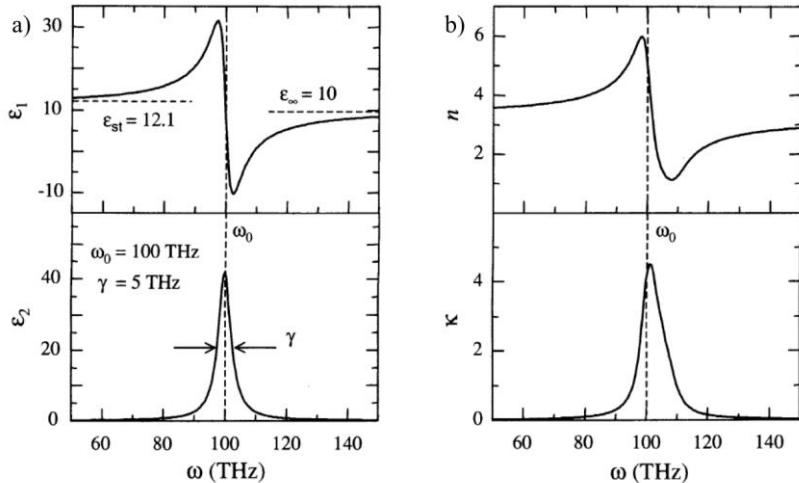


图 2.3 复介电系数 a) 和复折射率 b) 的实部、虚部频谱^[39]

固体中有 j 种固有频率不同的电子极化振子, 每种频率的振子所含的比例为 f_j 称为振子强度并满足 $\sum_j f_j = 1$ 。可以将式(2.35)改写为:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m_e} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega)} \quad (2.40)$$

在 2.3.1 节的开头提到了固体材料中的阴离子与阳离子以及极性分子的振动行为同样可以抽象为 Drude-Lorentz 振子模型, 而它们的固有振动频率又各不相同, 振动频率按上述顺序由高至低。所以考虑以上振子模型以及其他类型的振子, 例如: 固体材料中的缺陷造成的空间电荷等, 它们对介电系数的贡献在真实固体中的介电频谱中会存在多个如图 2.1 a) 所示的复介电系数谱峰, 反映了材料的极化结构和晶格振动等重要信息。

2.3.2 半经典物理模型

半经典物理模型的基本思想就是在将光当作经典连续的电磁场来描述，当作含时的外界微扰来处理电子在原子不同能级之间跃迁的问题。

由 Fermi 黄金规则(Fermi's Golden Rule)可以得知在频率为 ω 的交变电磁场微扰下原子吸收能量为 $\hbar\omega$ 的光后，电子从原子能级初态 $|i\rangle$ 到末态 $|f\rangle$ 单位时间内的跃迁速率 $w_{i \rightarrow f}$ 为^[41]:

$$\begin{aligned} w_{i \rightarrow f} &= \frac{d}{dt} |M_{i \rightarrow f}|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |\hat{H}'_{i \rightarrow f}|^2 \delta(\omega_{i \rightarrow f} - \omega) \end{aligned} \quad (2.41)$$

其中初态跃迁至末态的跃迁概率振幅 $M_{i \rightarrow f}$ ， $\omega_{i \rightarrow f}$ 表示跃迁角频率，它们满足：

$$M_{i \rightarrow f} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{H}' | i \rangle e^{i\omega_{i \rightarrow f} t} dt \quad (2.42)$$

$$\omega_{i \rightarrow f} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} \quad (2.43)$$

式(2.41)说明电磁场频率 ω 接近跃迁角频率 $\omega_{i \rightarrow f}$ 时，入射光的能量足够且末态能量 E_f 与初态能量 E_i 满足 $E_f \approx E_i + \hbar\omega$ 时才有可观的跃迁速率。或者说是光的频率与量子化的电子极化的振子频率接近发生共振，才会有跃迁的现象发生。接着讨论式(2.42)中微扰算符 $\hat{H}'(t)$ ，在如式(2.15)交变电场下，原子极化的电偶极矩的微扰哈密顿量为：

$$\begin{aligned} \hat{H}'(t) &= -\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{E}(t) \\ &= \frac{eE}{2} \hat{\mathbf{r}} e^{-i\omega t} \cos \theta \end{aligned} \quad (2.44)$$

其中 $\hat{\mathbf{r}}$ 为位矢算符，电偶极矩与电场夹角为 $\cos \theta$ ，代入式(2.41)得：

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi e^2 E^2 \cos^2 \theta}{\hbar^2} |r_{i \rightarrow f}|^2 \delta(\omega_{i \rightarrow f} - \omega) \quad (2.45)$$

因为电场偏振方向不确定，将其平均到空间中的某一个投影球面 S 上。则 $\overline{\cos^2 \theta} \rightarrow 1/S$ 。由式(2.21)可将式(2.50)改写为

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{\pi e^2 \rho(\omega)}{\hbar^2 S \epsilon_0} |r_{i \rightarrow f}|^2 \delta(\omega_{i \rightarrow f} - \omega) \quad (2.46)$$

$|r_{i \rightarrow f}|^2$ 涉及到原子的初态和模态性质，跃迁受到量子数决定，可以通过选择定则(Selection Rules)判断原子能级是否会有跃迁发生。电子从初态 $|i\rangle$ 到末态 $|f\rangle$ 附近一系列可能的态上，则跃迁速率之和为：

$$\begin{aligned} w_{i \rightarrow f} &= \int \frac{\pi e^2 \rho(\omega)}{\hbar^2 S \varepsilon_0} |r_{i \rightarrow f}|^2 \delta(\omega_{i \rightarrow f} - \omega) dE \\ &= \frac{\pi e^2 \rho(\omega)}{\hbar S \varepsilon_0} |r_{i \rightarrow f}|^2 g(E_{i \rightarrow f}) \end{aligned} \quad (2.47)$$

其中 $g(E_{i \rightarrow f})$ 是与初态和末态状态数都有关的联合态密度(Joint Density of States)。

我们再讨论晶体中电子在能带间跃迁的情况。在具有周期性的晶格势场中，电子的波函数可以写成 Bloch 波的形式，即：

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} u(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.48)$$

归一化因子 $1/\sqrt{\Omega}$ ，并以 Ω 假设单位晶胞的体积。

在单位晶胞内，电子在直接带隙中从价带(Valence Band)到导带(Current Band)的直接跃迁概率振幅为：

$$|M_{i \rightarrow f}| \propto \int_{unit\ cell} \langle \psi_c | \hat{H}'_{crystal} | \psi_v \rangle \quad (2.49)$$

我们再来讨论后半部分 $g(E_{i \rightarrow f})$ 项，与电子在初态(价带顶)和末态(导带底)的态密度有关系，关于态密度有如下关系：

$$g(E) = \frac{dZ}{d\Omega^*} \cdot \frac{d\Omega^*}{dk} / \frac{dE}{dk} \quad (2.50)$$

其中 $dZ/d\Omega^* = 2/(2\pi)^3$ 表示在考虑了电子自旋的情况下倒空间 Ω^* 中电子态数 Z 的密度， $d\Omega^*/dk = 4\pi k^2$ 表示 $k + dk$ 范围内倒空间(球壳)中允许的波矢 k 态密度， dE/dk 描述电子运动能量与动量的色散关系。

在直接带隙半导体中电子发生跃迁后，以简单抛物线型的价带顶和导带底为例，分别存在的空穴和电子的能量分别为：

$$E_c(k) = E_g + \frac{(\hbar k)^2}{2m_e^*} \quad (2.51)$$

$$E_v(k) = -\frac{(\hbar k)^2}{2m_h^*} \quad (2.52)$$

则电子从直接带隙的价带顶跃迁到导带底所需要吸收光子的能量为：

$$E_{i \rightarrow f} = \hbar\omega = E_c(k) - E_v(k) = E_g + \frac{(\hbar k)^2}{2m_e^*} + \frac{(\hbar k)^2}{2m_h^*} \quad (2.53)$$

使用电子-空穴对约化质量 μ ：

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2.54)$$

简化后为：

$$E_{i \rightarrow f} = \hbar\omega = E_g + \frac{(\hbar k)^2}{2\mu} \quad (2.55)$$

则联合态密度 $g(E_{i \rightarrow f}) = g(\hbar\omega)$ 为：

$$g(\hbar\omega) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2}, & \hbar\omega \geq E_g \\ 0, & \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (2.56)$$

由于吸收系数表示单位体积内吸收光的能量密度与光的总能量密度之比，而吸收光的能量导致了带间跃迁的发生，所以电子直接带隙跃迁的光吸收系数与联合态密度存在着正比关系：

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, & \hbar\omega \geq E_g \\ 0, & \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (2.57)$$

间接带隙跃迁的情况稍有些不同，因为声子也参与了跃迁过程，可以得出类似的关系：

$$\alpha^{indirect}(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \mp \hbar q)^2 \quad \hbar\omega \geq E_g \quad (2.58)$$

取负号表示释放频率为 q 的声子，光的一部分能量传递给晶格振动；取正号表示吸收频率为 q 的声子，光从晶格中吸收振动的能量用于完成间接带隙跃迁。

最后直接给出本论文使用的 CASTEP 软件中用于计算晶体中介电常数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 与直接跃迁关系的数学关系：

$$\varepsilon_2(\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}_{\hat{\mathbf{u}}}, \omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad (2.59)$$

\mathbf{q} 为电子的波矢在跃迁前后的变化量， $\mathbf{0}_{\hat{\mathbf{u}}}$ 为零矢量， Ω 为单位晶胞体积， \mathbf{u} 是定义入射电场的矢量， \mathbf{r} 是定义的偶极间距。 c 与 v 分别表示导带和价带。由动量守恒定律，电子跃迁前后的波矢变化量应为吸收光的波矢不等于零。但可见光的波矢在 10^7 m^{-1} 量级，而电子在 Brillouin 区内的波矢为 π/a 的倍数（晶格常数 a 在 10^{-10} m 的量级），所以电子波矢（动量）的改变量可以忽略。式(2.59)描述电子在第一布里渊区内相同波矢 k （直接跃迁）的情况下跃迁情况。在已知介电系数虚部之后，由 K-K 关系得到介电系数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ ，见式(2.28)。即可得计算模型的折射率 $n(\omega)$ ，见式(2.23)；吸收系数 $\alpha(\omega)$ ，见式(2.25)；反射系数 $R(\omega)$ ，见式(2.26)以及能量损失系数 $L(\omega)$ ，见式(2.27)。

2.4 第一性原理计算

在计算材料科学的背景下，基于量子力学出发的第一性原理计算方法允许人们对于材料的性质、功能和演化过程进行模拟和预测，而不需要考虑诸如材料特性等更高阶的参数和任何经验调节参数。这种方法不受实验因素影响，可以反映出所研究材料的本征性能。第一性原理计算基本思想就是求解所研究多粒子体系的 Schrödinger 方程。但是由于多粒子相互作用的情况非常复杂，所以人们提出了很多种近似方法简化计算，其中一类简化方法

就是密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)方法，DFT 方法也一直是凝聚态物理领域计算电子结构与其物性的有力工具。基于 DFT 方法也开发出了许多计算软件，比如 VASP, WIEN2K 和 Dmol³ 等，还有本论文选用的 CASTEP，下面会分为对 DFT 方法和 CASTEP 软件包两个方面介绍本论文中使用的第一性原理计算手段。

2.4.1 密度泛函理论

对于固体中多粒子体系的电子波函数求解问题，可通过 Born-Oppenheimer 绝热近似将该问题简化为多电子体系的问题。将在晶格中的原子核视作是固定在晶格中，原子核产生的外部静电势 V ，电子在势场中运动。多电子波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 满足不含时（定态）Schrödinger 方程的形式：

$$\hat{H}\psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\psi = \left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} \right) + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi \quad (2.60)$$

这是一个含有 N 个电子体系的波函数方程， \hat{H} 是体系的哈密顿量， \hat{T} 表示体系的动能， \hat{V} 表示体系受到原子核产生的外部静电势能， \hat{U} 表示电子相互作用能。

求解式(2.60)存在着两个方面的困难：其一是由于相互作用能项的存在使得这个方程不能被分离化简成单电子的 Schrödinger 方程。其二是由于电子的波函数为 $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 而每个粒子有三个自由度，则 N 个电子体系则有 $3N$ 个自由度，使得计算负复杂度为 $O(e^{3N})$ 。这两个问题使得计算多电子体系 Schrödinger 方程存在困难。

一、Hohenberg-Kohn 原理

1964 年 Hohenberg 和 Kohn^[42]提出了 Hohenberg-Kohn 原理，其核心思想是将多电子波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 化为按电子存在概率密度分布的函数 $\psi[n(\mathbf{r})]$ ，极大的减小了对电子体系波函数的自由度。并通过变分方法找到能量泛函的极小值，从而确定该体系的基态能量。下面简单介绍 Hohenberg-Kohn 原理对上述问题的处理过程，首先我们可以得到电子密度的分布关系：

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots \int \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle d^3\mathbf{r}_N \quad (2.61)$$

如果已知电子密度分布的话，则可以逆推多电子体系的波函数。或者说多电子波函数可以表示为以电子密度分布为变量的函数 $\psi[n(\mathbf{r})]$ ，比如多电子波函数的基态就对应着唯一的电子密度基态分布：

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi[n_0(\mathbf{r})] \quad (2.62)$$

对于可观测的力学量算符 \hat{O} 也是如此：

$$O[n_0(\mathbf{r})] = \langle \psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{O} | \psi[n_0(\mathbf{r})] \rangle \quad (2.63)$$

所以对于哈密顿算符 \hat{H} 也是如此：

$$E[n_0(\mathbf{r})] = \hat{H}[n_0(\mathbf{r})] = \langle \psi[n_0(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \psi[n_0(\mathbf{r})] \rangle \quad (2.64)$$

其中 \hat{T} 为电子的动能算符， \hat{V} 为电子在外场下的势能算符， \hat{U} 则是电子相互作用的能量算符。

二、Kohn-Sham 方程

虽然 Hohenberg 和 Kohn 的理论框架中解决了如何求解基态电子密度分布函数的问题，但是仍然未解决 \hat{H} 对于电子分布函数的具体泛函形式的问题。1966 年，Kohn 和 Sham^[43] 提出的 Kohn-Sham 方程中尝试先忽略掉相互作用能项 $E_{XC}[n]$ (Exchange-Correlation Energy) 并化作单粒子情况处理，最后在势能项中加入修正项用于处理忽略掉的相互作用能，将式 (2.64) 泛函处理成：

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_H[n] + E_{XC}[n] \quad (2.65)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.66)$$

其中 $T_s[n]$ 项为动能项，第二项为在外势场下的势能项， $E_H[n]$ 为电子之间的排斥能项， $E_{XC}[n]$ 为未知形式的泛函项用于修正补充前面几项未包含的部分。

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0 \quad (2.67)$$

利用变分法确定 $E[n]$ 极小值，得出 $n(\mathbf{r})$ 也就确定了单电子态波函数 $\psi_i(\mathbf{r})$ 的具体形式。所以引入的交换关联能的势函数 V_{XC} 可以写为：

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.68)$$

由于交换关联势能没有经典的对应量，所以需要假设其泛函形式。目前常用的交换能泛函有局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA)，广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation GGA) 和杂化泛函等形式。

1) 局域密度近似

LDA 的泛函会认体系的每个部分电子分布近似均匀，交换关联势只是电子密度的函数。LDA 会低估交换能并过高估计关联能，所以这种近似适用于电子密度分布均匀的体系。常用的泛函有 CA-PZ 泛函、PW92 泛函和 VMN 泛函等。LDA 的交换能可以写成下式：

$$E_{XC}^{LDA} = \int n(\mathbf{r}) V_{XC}(n) d\mathbf{r} \quad (2.69)$$

2) 广义梯度近似

GGA 则是在 LDA 的基础之上强调了每个部分电子对其他部分的影响，即相比于 LDA 强调了交换能。电子密度分布的梯度也作为势函数的变量，所以适用于电子分布有局域性的体系。但是 GGA 对半导体与绝缘体的电子结构计算中存在误差，虽然可以使用剪刀算符等一些修正方法，但是在缺乏实验信息的时候，很难去修正使用 GGA 计算产生的误差。常用的 GGA 近似方法下的泛函有 PBE 泛函、PW91 泛函等。GGA 的交换能可以写成下式：

$$E_{XC}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) V_{XC}(n, \nabla n) d\mathbf{r} \quad (2.70)$$

3) 杂化泛函

杂化泛函是在泛函中混入部分精确交换作用能有助于进一步提高交换能的权重，最简单的杂化泛函可以写为式(2.71)的形式。常用的杂化泛函有 B3LYP 泛函、HSE 系列泛函等。

$$E_{XC} = a E_x^{exact} + (1 - a) E_{XC}^{GGA} \quad (2.71)$$

2.4.2 CASTEP

CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)是由剑桥大学开发的软件包，在密度泛函理论的基础上使用赝势正交平面波方法，计算晶体、表面、液体、分子和无定形材料的电子性质，继而算出其他物性。关于 CASTEP 软件则会通过从平面波展开、赝势、交换关联能近似和自治计算共四个方面介绍介绍其计算方案。

一、平面波展开(Plane Wave Basis Set)

平面波展开是对式(2.66)中单粒子波函数 $\psi_i(\mathbf{r})$ 用一套基矢展开处理，将微分方程化为代数方程。CASTEP 采用的是平面波基矢展开，便于采用快速 Fourier 变换 (Fast Fourier Transformation, FFT) 让计算高效进行。通过截断能 (Energy cutoff) 设置选取有限的平面波数，设置越高的截断能对波函数的描述就越完备，平面波数的增加会导致计算量增大，但在高过一定值后对精度的提升不大，因此需要通过收敛性测试来寻找一个保证精度又耗时较短的截断能。

二、赝势(Pseudopotential)

赝势是对式(2.65)中 $V_{ext}(\mathbf{r})$ 项的简单处理，使用假想的势能处理电子在原子核附近电子波函数的震荡问题，如果需要描述真实的电子波函数在原子核附近的行为则需要取较高的截断能，尽可能多的展开平面波基组，增大了计算量。所以使用赝势取代真实势能，并保证生成的赝势得到的离子实之间的波函数和能量本征值保持不变。在 CASTEP 中有超软赝势(Ultrasoft Pseudopotential, USPP)和模守恒赝势(Norm-Conserving Pseudopotential, NCPP)的固定赝势以及及时生成(Generated on the fly, OTFG)形式的超软赝势(OTFG USPP)和模守恒赝势(OTFG NCPP)可以选择。

三、交换关联能(Exchange-Correlation Energy)

在 2.4.1 节中我们已经详细讨论了交换广联能泛函 $E_{XC}[n]$ 的三种近似形式，在 CASTEP 中三种形式的近似方法均可选择。精确度从 LDA, GGA 到非局域交换关联泛函越来越高，计算量也会随之增大，只需要在计算的时候选择可以反映真实晶体电子情况的交换关联能近似方法即可。

四、自治计算(Self-Consistent Field Method, SCF)

选择了交换关联能的泛函形式之后，可以用 Kohn-Sham 方程进行自治的运算。自治求解 Kohn 方程组流程如下图 2.4 所示。

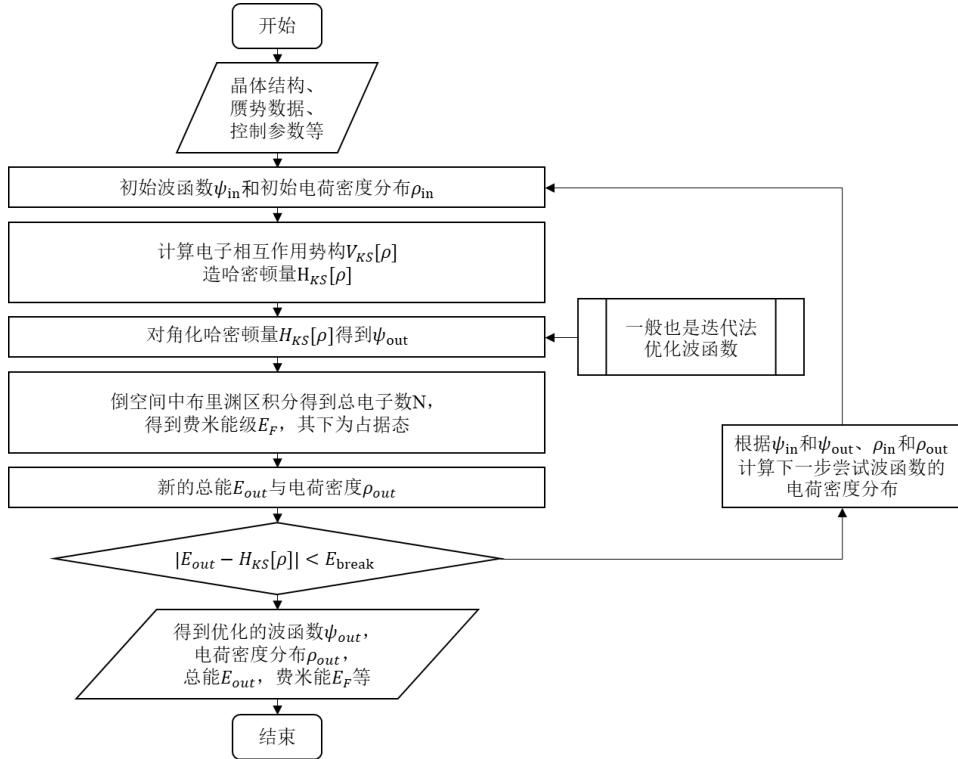


图 2.4 自治求解 Kohn-Sham 方程组流程^[44]

第3章 第一性原理参数设置与调试

本文的计算全部通过 Material Studio 2017 软件中基于赝势平面波方法的 CASTEP 软件包在计算机集群上完成。本章节将介绍在 Material Studio 中本研究中所涉及到的晶体模型建模（3.1 节）、晶格模型的选择（3.2 节和 3.3 节）、物性计算参数设置以及参数调试工作（3.4 节）。

3.1 晶格模型建立

对于本论文研究的六方 B 位离子 1:2 有序排列和立方 B 位离子无序排列的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 以及立方 B 位离子无序排列 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 共三个体系。根据在 1.4.1 节中介绍的对本文研究的钡基复合钙钛矿的结构组分研究，建立的计算模型需要与实验研究的结果相吻合，计算出来的物理性质才具有可靠性。由于在 Material Studio 中建立的晶格模型默认存在周期性，所以普通建模方法得出的晶格模型一定是 B 位离子有序排列的晶体，可以用于直接建立六方 B 位离子 1:2 有序排列 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格模型。而对立方 B 位离子无序排列的钡基复合钙钛矿晶格结构建模时需要解决 B 位不同元素的离子无序排列的情况（为方便后续描述，将六方 B 位离子 1:2 有序排列简称为六方有序；立方 B 位离子无序排列简称为立方无序），有两种建模思路：

一、使用超晶胞(Supercell, SC)方法建立准无序晶体(Quasi-Random Crystal)去模拟 B 位离子无序排列的晶体。

二、使用虚拟晶体近似方法(Virtual Crystal Approximation, VCA)建立 B 位离子无序排列的晶体。

3.1.1 超晶胞方法

晶体内部的原子、离子等呈周期性排列是其结构的基本特征，晶体中最小的周期基元则称为原胞。超晶胞方法则是通过对原胞进行周期性扩展后回来改变超胞的结构，用于研究缺陷，例如原子掺杂、原子空位等情况。本研究中钡基复合钙钛矿 B 位离子取代的情形可以用 SC 方法建立晶格模型。

但是 SC 方法有两点局限性：其一是超晶胞带来的体系中原子数目的增加，从而导致计算量增大，计算更加耗时。同时也为后面电子结构分析带来一定困难，例如能带结构就会多出因 SC 法而使得超晶胞的 Brillouin 区与原胞的 Brillouin 区相比要小，从而出现能带折叠的情况，为分析能带对应的轨道带来一定困难。其二是在计算软件中会保持所建立晶格模型的周期性，一旦在超胞中确定好了取代原子的位置。实际计算中会被认为在晶体中所有的晶格里都是取代同一个位置的原子——SC 法只能建立出有序的模型，而没有办法建立出真正意义上无序的模型。虽然可以通过伪随机的方法建立多个超晶胞，做到尽可能

的接近随机无序的状态^[45]，但是受限于时间和计算资源，本研究需要将计算量增大的代价考虑在内。在研究无序结构的材料时，例如本研究中的立方相的 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 和立方相的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 这两个体系随着取代原子后 SC 法模型的晶格对称性会下降（从高对称的立方降低至四方和更低的正交），使用超晶胞的方式研究无序结构还是会与真实情况有所差异，所以我们在 3.1.3 中列举出通过 SC 法可能建立出来的晶格模型，并在 3.3.2 节讨论该如何选择无序的晶格模型。

3.1.2 虚拟晶体近似方法

VCA 方法是对晶格模型中某一位置的原子由两种或者多种元素组成的“杂化原子”来表示，其核心思想是对原子赝势加权处理，适用于描述固溶体、金属合金和无序矿物的晶格模型。在 CASTEP 中采用的是 Bellaiche-Vanderbilt 方法^[46]，下面简单介绍一下生成“杂化原子”赝势的方法：

假设在无序固溶体 A_{1-x}B_x 的晶格位点中， I 位置有 2 种原子 A, B 所占据，A 与 B 原子各自的赝势分别为 V_{PS}^A 和 V_{PS}^B ，则在 I 位置的加权赝势为：

$$V_{PS}^I = (1 - x)V_{PS}^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + xV_{PS}^B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.1)$$

其中， \mathbf{r} 为原点到场点的矢径， \mathbf{r}' 为原点到源点的矢径。如果有多个位点有不同种类的原子取代的话，系统的新的总赝势为：

$$V_{ext} = \sum_I \sum_\alpha w_\alpha^I V_{PS}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I\alpha}, \mathbf{r}' - \mathbf{R}_{I\alpha}) \quad (3.2)$$

表示有 α 种原子在 I 位置发生取代而生成的赝势， $\mathbf{R}_{I\alpha}$ 表示 I 取代位点的矢径。

研究者使用 VCA 方法去处理固溶体半导体或者复合钙钛矿结构，比如： $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ^[47]， $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ^[48]， $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ ^[49] 以及 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ^[50] 等。所以使用 VCA 方法可以较好的体现立方相复合钙钛矿结构的 B 位离子无序的排列情况。但是采用 VCA 方法生成的杂化原子无法被当作真正的原子，由于一些技术原因 CASTEP 中间的部分性质不支持使用 VCA 方法建模去处理，比如分子动力学、线性响应（声子，极化率）以及本论文重点研究的光学性质，所以 VCA 方法建模计算的电子结构的只能够作为参考。

3.1.3 理论计算模型

一、正常构建有序六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn, Co, Zn}$) 晶格模型

正常构建 1:2 有序六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn, Co, Zn}$) 晶格模型，得到的晶格模型如下图 3.1。其中 B' 位的原子可以被替换成 Mn, Co, Zn 原子。

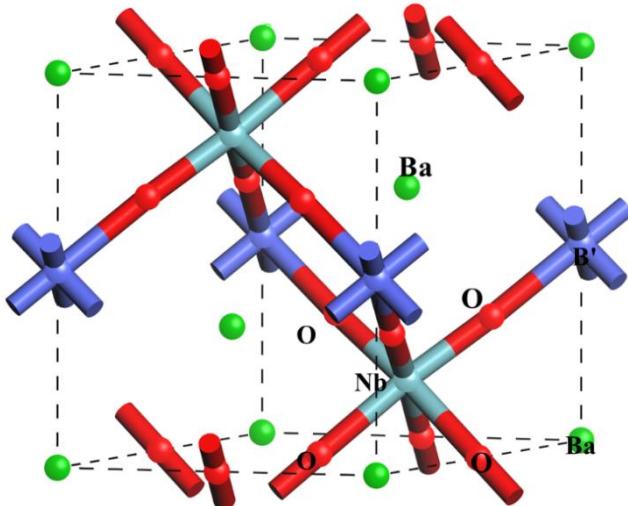


图 3.1 1:2 有序六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 晶格模型

二、使用 SC 法建立无序模型

使用 SC 方法建立无序立方 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) 的超晶胞，则至少四个晶胞来构成超晶胞。如果是用四个晶胞组合形成超晶胞则有两种组合方式，分别为 $1 \times 1 \times 4$ 和 $2 \times 2 \times 1$ 两种组合。当 $x = 0.25$ 时，需要从超晶胞的模型中的四个晶胞中 B 位选择一个位置的 Ti 原子被一个 Zr 原子替代。对两种取代方式而言，考虑晶体的周期性和对称性后四个 B 位的选择是等价的，所以 $1 \times 1 \times 4$ 和 $2 \times 2 \times 1$ 两种组合各选择一个位点取代的结果一样，各只有一种取代方式。当 $x = 0.75$ 时，需要从超晶胞的模型中的四个晶胞中 B 位选择三个位置 Ti 原子被三个 Zr 原子替代，等价于选择一个位置掺入一个 Ti 原子，取代形式等同于 $x = 0.25$ 的情况，所以 $1 \times 1 \times 4$ 和 $2 \times 2 \times 1$ 两种组合各只有一种取代超晶胞模型。当 $x = 0.5$ 时，则需要从超晶胞中选择两个位置掺入两个 Zr 原子，考虑晶体的周期性和对称性， $1 \times 1 \times 4$ 和 $2 \times 2 \times 1$ 两种组合各有两种取代超晶胞模型，分别是 Zr 原子替换 Ti 原子所在的晶胞相邻排列和不相邻交错排列两种情况。如下表 3.1 和表 3.2 所示不同超晶胞建模方式下的不同取代方式。

表 3.1 $1 \times 1 \times 4$ 超晶胞建模(Polyhedron)

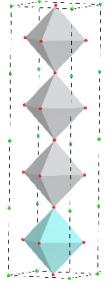
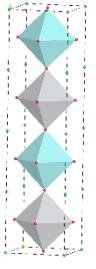
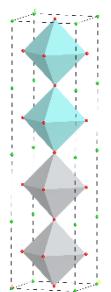
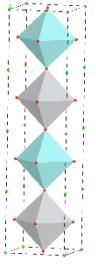
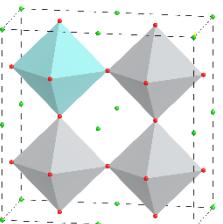
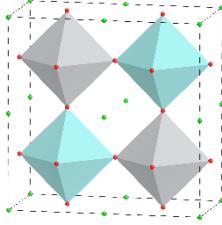
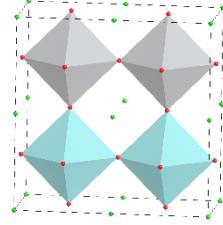
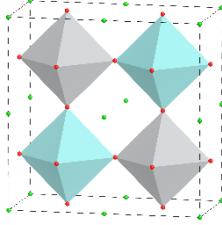
超晶胞建模方式	$1 \times 1 \times 4$	
	相邻排列	交错排列
$x = 0.25$		
$x = 0.5$		

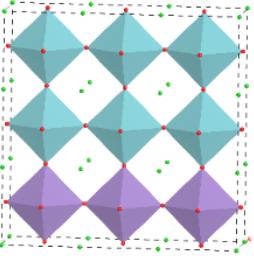
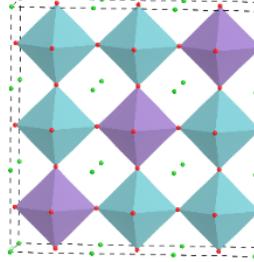
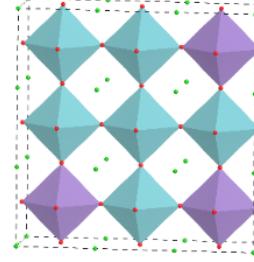
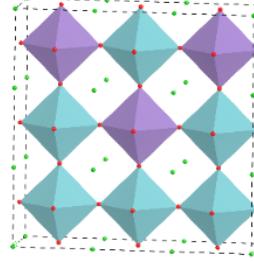
表 3.2 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞建模(Polyhedron)

超晶胞建模方式	$2 \times 2 \times 1$	
	相邻排列	交错排列
$x = 0.25$		
$x = 0.5$		

使用 SC 方法建立无序立方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}^{2+} = \text{Mn, Co, Zn}$)时，则至少需要 3 个晶胞来组成超胞。根据晶体的对称性和周期性，采用 $1 \times 1 \times 3$ 线型建模的方式相当于是 B 位离子 1:2 层状有序立方的晶体，这种方法没有办法体现所需要研究的无序立方晶体的物理性质。所以，需要采用更加大型的超晶胞来模拟无序的情况。考虑到增大晶胞个数提高无序性和随之增大计算量的代价，所以本研究采用 9 个晶胞构成的超晶胞的晶格模型：

$1 \times 1 \times 9$ 的方式建立超晶胞等效于建立无序层状排列的晶格模型，并不能真实反映无序立方晶体的物理性质，在 3.3.2 节中我们还会详细解释不采用这两种超晶胞建模方式的原因。所以本实验拟采用 $3 \times 3 \times 1$ 的方式建立无序立方的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn, Co, Zn}$)， $3 \times 3 \times 1$ 的超晶胞则有四种等效的取代方式，分别为 I 型，I型，L 型和 V 型（形状来自于取代离子所在的晶胞的连线形状），如表 3.3 所示。

表 3.3 $3 \times 3 \times 1$ 超晶胞建模(Polyhedron)

I 型	I型	L 型	V 型
			

三、使用 VCA 方法建立无序立方模型

使用 VCA 方法建立立方无序的 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) 和立方无序的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn, Co, Zn}$) 晶格模型。在晶格模型中选定需要设置“混合原子”(Mixture Atom)的原子，设置需要的元素和比例。

为了方便研究立方无序的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn, Co, Zn}$) 的性质，加入立方 BaNbO_3 的模型进行计算。为了方便研究与比较立方无序的 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 性质，加入立方晶型 BaZrO_3 和 BaTiO_3 的模型进行计算。对于立方 BaNbO_3 , BaZrO_3 和 BaTiO_3 模型不存在 SC 方法和 VCA 方法的建模差异，暂将这三个模型归入 VCA 方法建模中，在第五章和第六章的 SC 方法和 VCA 方法得出的材料物性讨论中均会出现。

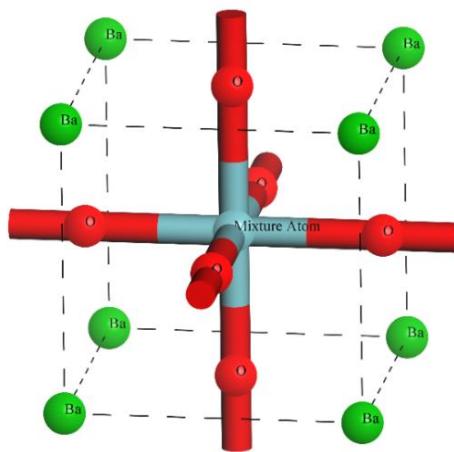


图 3.2 VCA 方法建立无序模型

3.2 CASTEP 收敛性测试

在计算对建立的晶格模型进行几何优化和物性计算之前，首先需要对结构进行收敛性测试，即对钡基复合钙钛矿结构的单点能进行了计算。分别考虑了平面波截断能 E_{cut} , SCF 和 k 点网格划分精度等参数对计算结果的影响，采用 GGA-PBE 交换关联能近似和 OTFG NCPP 的设置。选用 GGA-PBE 交换关联能是出于在 2.4.1 节中提到的 GGA 在处理电子分布出现定域性且不均匀的结构时对能量的计算更加精确。选用 OTFG NCPP 是出于 CASTEP 允许使用此赝势讨论更多与光学性质相关的物性：允许考虑电子自旋-轨道耦合对能级的影响、允许使用含时密度泛函(Time-dependent DFT)计算激发光谱性质、允许计算声子谱可更精确的计算有声子参与的间接带隙电子跃迁行为。虽然相比于 OTFG USPP 所需要取得截断能 E_{cut} 可能需要更高，导致计算量增大使得计算更加耗时。选用 OTFG NCPP 允许在后面计算能量部分选定更多的性质，尽可能反映出所计算材料的物性全貌，以此为基础有利于后续工作的开展。为保持几何优化与后面物性计算参数设置的一致性，采用 OTFG NCPP 作为收敛性测试和几何优化步骤的赝势。

收敛性测试选用六方 1:2 有序结构的 $Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 晶格模型作为收敛性测试的结构，此后的结构均采用和此结构相同的收敛性精度参数，以保证计算结果的可比较性。计算的时候先控制截断能 E_{cut} 与 SCF 参数不变，采用 Monkhorst-Pack 法将 k 点网格划分精度参数(Grid Parameter)设置为 $7 \times 7 \times 7$ ，并保持 SCF 参数默认设置为 Ultra fine 精度。 E_{cut} 的选择范围为从 500 eV 取到 1300 eV，以 100 eV 为步长，分别计算结构的单点能和统计计算总耗时。

通过权衡计算精度和计算耗时，对于 k 点网格划分的测试选用 E_{cut} 分别为 900 eV, 1000 eV 和 1100 eV, SCF 参数保持为 Ultra fine 精度。 k 点网格划分精度参数选择范围从 $4 \times 4 \times 4$ 开始取到 $10 \times 10 \times 10$, k 点网格划分精度(a, b, c)每一步均增加 1，分别计算结构的单点能和统计计算耗时。可以从图 3.3b), c), d) 看到单点能出现了振荡的现象，在图 3.3 b) 截断能 $E_{cut}=900$ eV 的测试条件下， k 在 $7 \times 7 \times 7$ 或更高可以满足体系总能量变化 10 meV 之内；在图 3.3 c) 在截断能 $E_{cut}=1000$ eV 的测试条件下， k 在 $5 \times 5 \times 5$ 或更高可以满足体系总能量变化 10 meV 之内；在图 3.3 d) 在截断能 $E_{cut}=1100$ eV 的测试条件下， k 在 $5 \times 5 \times 5$ 或更高可以满足体系总能量变化 10 meV 之内。取用能量振荡范围的中间值接近的 k 值网格划分精度 $7 \times 7 \times 7$ 。为了应对在截断能 E_{cut} 保持 1100 eV, k 点网格划分精度选择为 $7 \times 7 \times 7$ 并保持 SCF 参数默认 Ultra fine 精度的设置下所可能会出现收敛困难情况，所以增大 SCF 的最大循环次数(Max. SCF cycles)为 200。上述参数均可以使中设置的理论计算模型结构收敛，如果不追加补充说明，对所有的晶格模型都是如此设置基本参数以保持结果的可信度和可对比性。

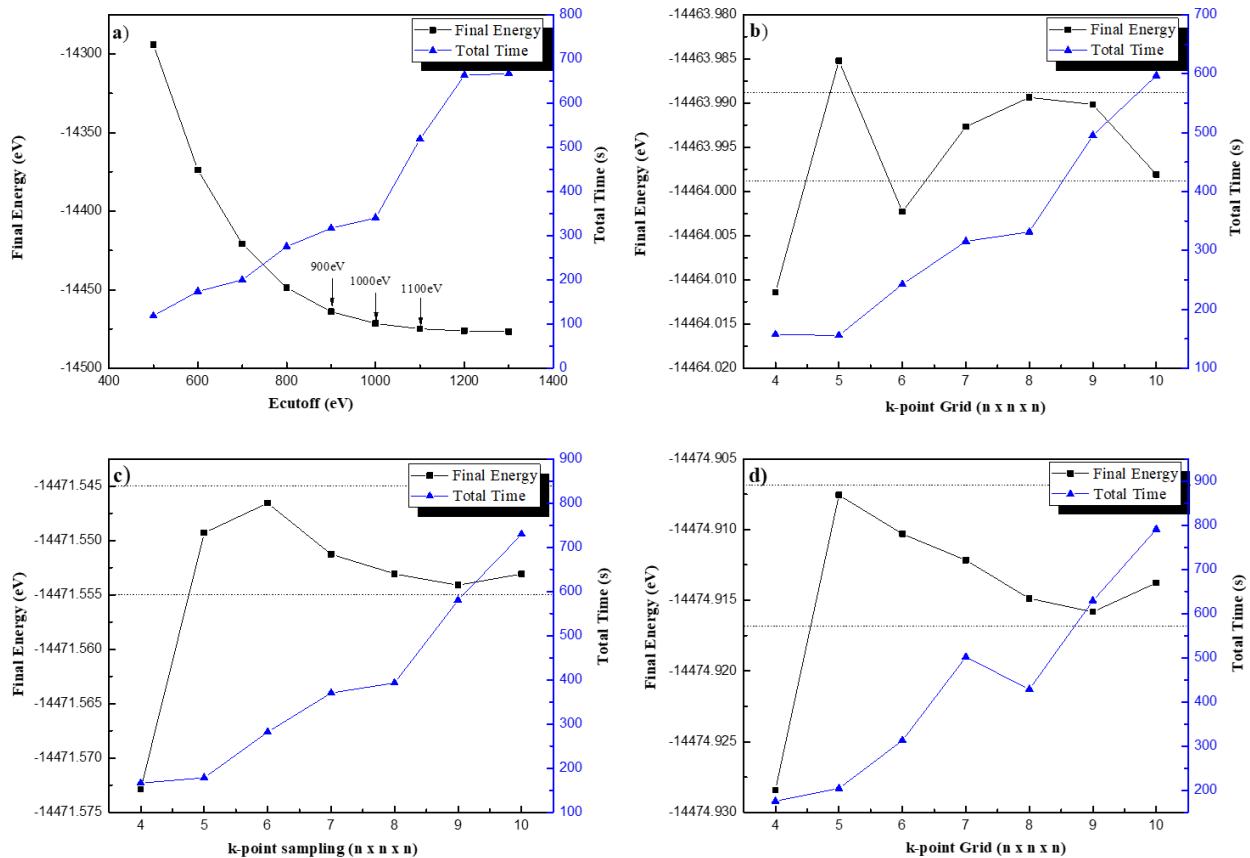


图 3.3 截断能和 k 点网格划分收敛性测试 a) k 点网格划分精度测试, b) 截断能 $E_{\text{cut}} = 900$ eV 测试, c) 截断能 $E_{\text{cut}} = 1000$ eV 测试, d) 截断能 $E_{\text{cut}} = 1100$ eV 测试

3.3 几何优化

3.3.1 几何优化参数设置

几何优化步骤采用拟牛顿法(BFGS)进行线搜索, 允许优化晶胞, 需要设置 4 个几何优化的收敛容限参数: 每个原子能量变化不超过 1×10^{-7} eV; 原子间最大作用力不超过 0.01 eV/Å; 结构中允许的最大应力不超过 0.001 GPa; 原子最大位移不超过 5×10^{-5} Å, 单次几何优化迭代次数(Max. iteration)为 100。对 $3 \times 3 \times 1$ 的超晶胞几何优化的参数将截断能上调至 Ultra-fine 并将 k 点取样精度下调至 Fine。其中 $3 \times 3 \times 1$ 的超晶胞 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 模型遇到了几何优化收敛困难, 将几何优化精度下调至 Ultra-fine 在不出现较大误差的同时保证几何优化计算结果可以收敛。

3.3.2 确定 SC 方法建模的计算模型

实际上晶体更趋向于形成能量更低的结构, 几何优化步骤计算出来的总能量(Final Enthalpy, H_{Final Enthalpy})越低说明结构更加稳定, 更能够反映真实的晶格结构。所以如何选择

SC 方法建模的计算模型应从能量角度判断。因为不同超胞方式建模中超胞所含的晶胞数不一样，为了使计算得出的总能量有可对比性，遂计算单晶胞总能量($H_{\text{Enthalpy per cell}}$)，计算公式如式(3.3)所示。

$$H_{\text{Enthalpy per cell}} = \frac{H_{\text{Final Enthalpy}}}{\# \text{ Cells}} \quad (3.3)$$

由于体系能量与晶格结构的对称性有关，对称性下降会导致体系能量的降低，所以 SC 法建立的超晶胞的总能量并非可作为确定晶格模型的唯一判据，需要通过额外引入其他参数来辅助判断，本文中采用等效组合数目和单晶胞 A-B 共面数两个参数用于确定 SC 方法建模的计算模型。

1) 等效组合数目

假设可以建立无穷大的离子无序取代超晶胞，从中取出某一个小型超晶胞 $1 \times 1 \times 4$ 或者 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞种取代两个并且取出的小型超晶胞正好满足整体的化学计量比（有两个晶胞发生取代），则有 $C_4^2 = 6$ 种取法；如果是 $3 \times 3 \times 1$ 的超晶胞取代三个则有 $C_9^3 = 84$ 种取法。类比于最概然分布——对一个粒子数足够多的系统使用可能微观状态数最大的分布去代替当前系统的粒子分布情况。取出小型超晶胞结构是 SC 法下等效组合数目最大的可能性最大，取代方式等效的组合数目越多，则越能反映真实的无序取代晶体中的取代情况。通过对比状态数可以快速的缩小应建立的晶格模型选取范围。

2) 单晶胞 A-B 共面数

假设发生取代的晶胞为 A，取代比例为 x ；而未发生取代的晶胞为 B，取代比例为 $1 - x$ 。当这些晶胞完全无序排列时，单个晶胞 A-B 共面数目的期望值：

$$Exp = 12 \cdot x \cdot (1 - x) \quad (3.4)$$

在 SC 法中建立的晶格模型的单晶胞 A-B 共面数应该接近期望值 Exp 才能较好的模拟无序晶体。 $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ 的单晶胞 A-B 共面数期望值为 $9/4$ ； $Ba(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 的单晶胞 A-B 共面数期望值为 3 ； $Ba(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的单晶胞 A-B 共面数期望值为 $24/9$ 。

几何优化后计算结果如下表 3.4、表 3.5 和表 3.6 所示。我们可以得出 $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 其中 $x = 0.25$ 选用 $2 \times 2 \times 1$ 方式超胞建模，因为单晶胞总能量较小且等效组合数目和单晶胞 A-B 共面数均较 $1 \times 1 \times 4$ 的方案更能体现 B 位取代无序性； $Ba(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 超胞建模采用 $2 \times 2 \times 1$ 方式相邻排列也是同样的理由。而立方无序 $Ba(B'_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 则采用 V 型方式建模效果较好，虽然并非是每一个参数都是最优的值，但是综合下来 V 型方式建模可以有较低的能量的同时满足等效组合数目和 A-B 共面数目这两个参数均接近上述 B 位离子无序取代情况，所以选择 V 型建模方式。由于计算条件和时间限制，上述判断方式并未进行更多取代比例和更大超晶胞模型验证，有待进一步讨论这两个参数的充分性和可行性。

表 3.4 SC 方法 $x = 0.25$ 时 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的模型测试

取代方式	$1 \times 1 \times 4$	$2 \times 2 \times 1$
晶体结构(Polyhedron)		
单晶胞总能量(eV)	-3862.48045	-3862.495025
等效组合数目	4	4
单晶胞 A-B 共面数	1	2

表 3.5 SC 方法 $x = 0.5$ 时 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的模型测试

取代方式	$1 \times 1 \times 4$		$2 \times 2 \times 1$	
	相邻排列	交错排列	相邻排列	交错排列
晶体结构 (Polyhedron)				
单晶胞总能量(eV)	-3794.392575	-3794.341350	-3794.417500	-3794.359775
等效组合数目	4	2	4	2
单晶胞 A-B 共面数	1	2	2	4

表 3.6 SC 方法 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 以 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 作为测试的晶格模型

取代方式	I型	I型	L型	V型
晶体结构 (Polyhedron)				
单晶胞总能量(eV)	-1487.998122	-4464.3365	-4464.003333	-4464.043489
等效组合数目	6	6	36	36
单晶胞 A-B 共面数	12/9	24/9	16/9	22/9

3.4 物性计算

计算系列晶格模型的物性分为电子结构性质和光学性质两个方面。下面分别介绍物性参数的设置过程以及调整过程，以期得到更加真实计算的结果。

3.4.1 电子结构参数设置与调试

在电子结构性质的计算中，需要考虑电子构型的问题，本研究中讨论的 B 位取代的原子都属于过渡金属元素，在计算之前需要设置考虑过渡金属元素的电子构型。3.3 节中 OTFG 模守恒赝势计入的价电子构型、代替离子实对价电子的作用势能和在软件默认的正常价态下初始自旋设置如表 3.7 所示。按照电荷守恒律得到的化学价去计算各原子的离子形式电子构型后，其中 Nb 的默认价态(+4)与 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系中 Nb 价态(+5)不一样。由于 CASTEP 价态设置对与第一性原理计算无影响，所以默认设置并默认自旋为 Undefined (Nd 的高自旋态和低自旋态都是 1)。由于默认设置的在 VCA 建模方式 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系中会遇到电子数分数占据而报错的情况，所以对此部分参数的调整将在此小节的第三部分讨论。只有 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 离子会在 d 轨道上剩下电子，分别为 $3d^5$ 、 $3d^7$ 和 $3d^{10}$ 。由于 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的 d 轨道中仍然存在电子半充满的情况，体系可能具有磁性，所以需要对电子构型的自旋参数进行设置。或者通过对过渡金属设置 Hubbard U (对不同能量的电子轨道在加上额外的能量，对体系内电子的强关联作用的一个修正) 以解决使用 GGA 泛函而低估带隙的问题，在下面讨论的普通建模中就会遇到这个问题。

表 3.7 各个元素的电子构型、赝势、价态和自旋设置，其中初始自旋设置一栏自旋默认为高自旋态设置(high spin, hs)

元素	价电子构型	模守恒赝势(eV)	默认价态	初始自旋设置(hs)
O	$2s^22p^4$	898	-2	0
Ti	$3s^23p^63d^24s^2$	571.4	+4	0
Mn	$3s^23p^63d^54s^2$	1251.7	+2	5 (up)
Co	$3s^23p^63d^74s^2$	1333.4	+2	3 (up)
Zn	$3d^{10}4s^2$	1142.9	+2	0
Zr	$4s^24p^64d^25s^2$	312.9	+4	0
Nb	$4s^24p^64d^45s^1$	699.4	+4 (+5)	1 (undefined)
Ba	$5s^25p^66s^2$	329.3	+2	0

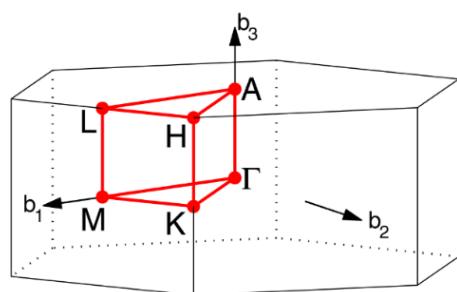
一、普通建模计算电子结构计算

以六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的为例，除了 IIB 族过渡金属离子 d 轨道电子全满之外，其余过渡金属离子的 d 轨道电子未全充满。受时间与计算能力限制，本论文对 d 轨道未满的过渡金属离子计入电子自旋，但不考虑自旋-轨道耦合。

以六方 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 模型为测试模型对电子结构计算参数进行测试，通过 GGA-PBE 的交换关联泛函的形式直接计算得出带隙为 0.541 eV，而我们估计 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系为半导体或者绝缘体，GGA-PBE 泛函会过分低估带隙，使得计算的结果并非可以做为实验结果的参考。从 Material Project 数据库^[51]中查阅到研究者对 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 采用 GGA+U (Hubbard U-Mn: 3.9 eV)的方法进行能带计算，带隙宽度在 1.767 eV 左右，非直接带隙且价带顶不在高对称点。

用 GGA+U 此方法对 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 进行能带计算，出现了上下自旋的能带均穿过费米能级的结果，得到 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 具有金属性，不符合实际情况。通过调查其他研究者对 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系的计算，不同 B 位离子所需要的 Hubbard U 也不相同。为了保证不同 B 位原子取代 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系计算设置一致性，选用 HSE06 杂化泛函计算 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 。因为采用杂化泛函的方式而带来的计算量增加，为了提高计算速度，适当降低截断能和 k 点取样精度的设置并考虑计算电子自旋效应。经过计算测试，将总体设置中截断能降低至 900 eV，k 点取样精度默认为 Fine ($3 \times 3 \times 2$)。虽然降低了精度，但是之前对收敛性测试结果中（如图 3.3 b)所示）：在截断能为 900 eV，k 点取样从 $4 \times 4 \times 4$ 到 $10 \times 10 \times 10$ 的设置下，能量在 30 meV 内振荡说明选用此截断能具有一定精度。

在电子结构的性质计算中，选择能带结构、态密度和 Mulliken 电荷分布共三个性质计算。将能带结构和态密度性质单独采用 HSE06 计算，能带容忍度为 1×10^{-5} eV，能带 Brillouin 路径选择为 G-M-K-G-A-L-H-A|L-M|K-H 遍历所有高对称点的路径（如图 3.4 所示，其中 Γ 点同 Gamma 点，在后面章节的能带结构分析中使用 G 代替表示高对称点），能带结构和态密度的 k 点取样精度默认 Fine ($5 \times 5 \times 4$) 并计算投影态密度(Projected Density of States, PDOS)。



HEX path: $\Gamma\text{-M}\text{-K}\text{-}\Gamma\text{-A}\text{-L}\text{-H}\text{-A}|L\text{-M}|K\text{-H}$

图 3.4 六方晶系 Brillouin 区积分路径^[52]

二、SC 方法下电子结构计算

由于 SC 方法使得需要的计算量大大增加，所以需要对计算设置做出调整。对 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系的电子参数保持与普通建模方式一致，即将截断能和 k 点取样精度分别下调至为 900 eV 和 Fine 精度，选用 HSE06 杂化泛函计算并考虑自旋，对 $\text{B}^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}$ 的情况下 SCF 收敛困难，将赝势参数从 OTFG NCPP 调整为 NCPP 即可保证收敛。对 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 体系将截断能和 k 点取样精度分别下调至为 900 eV 和 Fine 精度，不考虑计算电子自旋。通过使用 GGA-PBE 的交换关联泛函也可以得到接近其他研究者的实验值和计算值。

在电子结构的性质计算中，选择能带结构和态密度两个性质计算。因为是 SC 法建立的立方相结构，而且在几何优化中导入了新的对称性加速收敛计算，所以最后的结构对称性降低为正交相，但是仍然当作建立的无序立方相处理。所以能带结构的计算中对于 Brillouin 路径选择为遍历所有高对称点的路径，Brillouin 区路径积分的 k 点取样默认 Fine 精度并计算 PDOS。由于几何优化过后超晶胞方式建模的晶格模型对称性为四方或者正交，所以 Brillouin 区路径积分分别为：G-X-M-G-Z-R-A-Z|X-R|M-A（四方）；G-X-S-Y-G-Z-U-R-T-Z|Y-T|U-X|S-R（正交），Brillouin 区积分路径如图 3.5 所示。由于计算代价过高，对 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系不进行能带结构的计算。

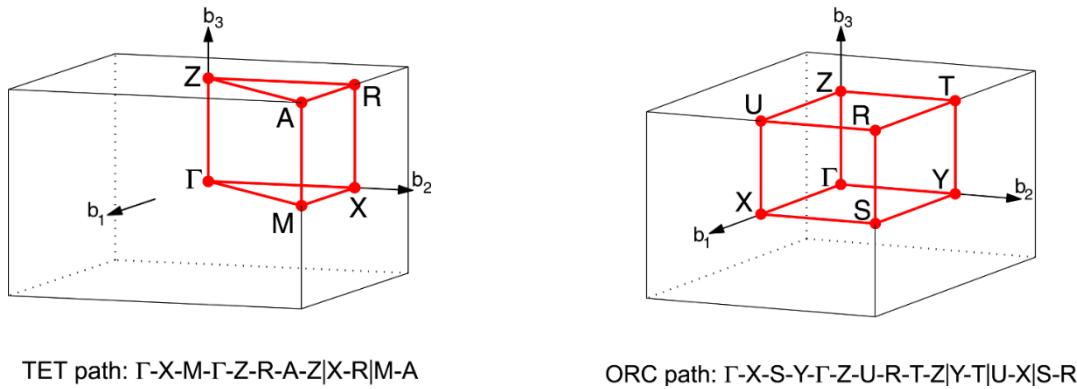


图 3.5 四方和正交晶系 Brillouin 区积分路径^[52]

三、VCA 方法电子结构计算

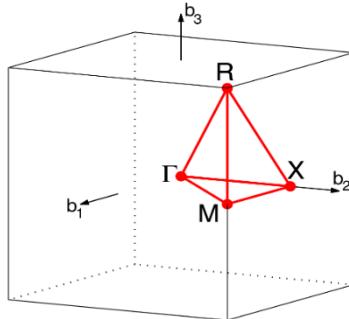
VCA 方法下，对 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系和 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 体系的选用的计算参数与 SC 方法一致，即截断能、k 点取样精度、泛函以及自旋设置等。VCA 方法需要额外对于电子收敛条件进行修正。

VCA 方法由于是加权赝势，在不同 B 位原子取代 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系中，由于设置默认价态 Nb^{4+} 而导致电子出现分数分布而计算报错的情况，需要在 SCF 设置中取消电子固定轨道(fix occupancy)设置，允许轨道中电子可以以分数形式占据轨道。因为允许电子以分数形式占据轨道人为引入的温度项^[53]，所以导致在计算结果中所设置的 0 K 下费米能级以下轨道并非全部占满的情况。因收敛需要而引入的温度项需要在分析的时候剔除且 Smearing 需要尽量小，所以需要对 Smearing 值进行测试，通过测试得出 Smearing 值在 0.01 eV 就足以保证总能量(Final Energy, E)和总自由能(Final Free Energy, E-TS)之差在 1 meV (300 K 下， $k_B T \approx 26 \text{ meV}$)，由 Fermi-Dirac 分布得出在室温下导致的电子分布在费米能

级附近的一个展宽的温度项)以内。测试结果如下表 3.8 所示。在电子结构的性质计算中,选择能带结构、态密度两个性质计算。VCA 方法建立出来的模型全部都是立方晶型,所以能带结构计算的 Brillouin 路径选择为 G-X-M-G-R-M|M-R 遍历所有高对称点的路径(如图 3.6 所示),态密度的 k 点取样默认 Fine($6 \times 6 \times 6$)并计算 DOS 和 PDOS。

表 3.8 VCA 方法建模电子分布 Smearing 测试

Smearing (eV)	0.1	0.05	0.02	0.01
TS (eV)	0.02145145	0.00681122	0.00132803	0.00022113

CUB path: $\Gamma\text{-}X\text{-}M\text{-}\Gamma\text{-}R\text{-}X\mid M\text{-}R$ 图 3.6 立方晶系 Brillouin 区积分路径^[52]

3.4.2 光学性能参数设置与调试

为了保持光学性质计算和电子结构性质计算设置一致,所以总体设置与电子结构计算设置一样。在电子结构计算中额外设置 HSE06 杂化泛函的模型,在光学性质中同样使用 HSE06 杂化泛函来计算。此外,设置计算费米能级以上能量范围为 10.0 eV,Brillouin 区积分的 k 点取样精度为默认的 Fine。

光学性质分析中可以考虑光的偏振性质以及建立晶体模型的某一个晶面的光学性能。本论文研究对象是钡基复合钙钛矿陶瓷,而陶瓷属于多晶多相的材料,所以在光学性质分析中直接计算多晶情况(Polycrystalline)。因为光学性质对费米能级以上导带的数目、电子性质中的截断能和 k 点取样精度以及 Brillouin 区积分的 k 点取样精度这四个参数较为敏感。由于使用的 HSE06 杂化泛函降低了部分参数精度要求,所以可能会对光学性质计算结果产生一定的影响使得复介电函数谱峰的峰位与峰强发生变化。将 Smearing 保留默认 0.5 eV 的设置,以宽化谱峰并保证计算收敛。由于没有实验测量的带隙值无法采用剪刀算符修正光学性质计算结果,所以令剪刀算符保持默认的 0 eV,将用于计算金属光学性质的 Drude 等离子频率参数设置为零,最后导出多晶情况下复介电系数谱和其他光学性质计算结果(见 2.3.2 节末提到的光学性质包括: 折射率 $n(\omega)$; 反射系数 $R(\omega)$; 能量损失系数 $L(\omega)$ 以及吸收系数 $\alpha(\omega)$)。

第4章 六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性能研究

本章节将按照 1.5 节所列出的研究思路，采用单晶胞的方式建模，对 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格结构、电子结构和光学性质进行计算并预测真实的六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性质。

4.1 组分对晶格结构的影响

通过建立的晶格模型进行几何优化后得到的六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格结构各个参数，参考数据为 Material Project 数据库其他研究者的计算结果并计算与其计算结果的误差，误差计算公式如下：

$$\text{Error} = \frac{(\text{Computed} - \text{Ref})}{\text{Ref}} \times 100\% \quad (4.1)$$

在六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格中采用如下图 4.1 所示的方法标记原子和化学键，并采用分数坐标(fractional Coordinates XYZ)描述原子位置的，见表 4.1，和表 4.3。

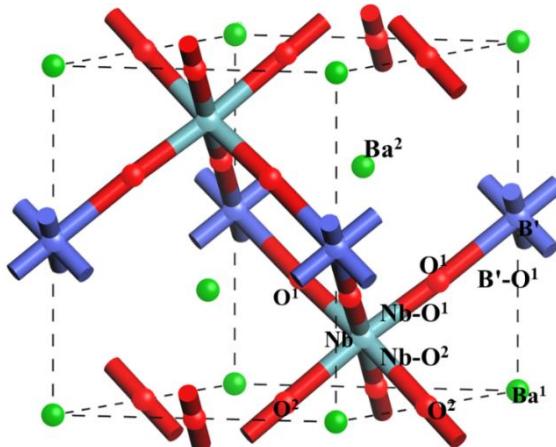


图 4.1 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 几何优化后的结构

其他研究者均采用投影缀加平面波(Projector-Augmented Wave, PAW)的基组和 GGA ($\text{Mn}+\text{U} = 3.9 \text{ eV}$, $\text{Co}+\text{U} = 3.32 \text{ eV}$, $\text{Zn}+\text{U} = 0 \text{ eV}$)交换关联泛函，将截断能选在 520 eV 并将 k 点精度取样分别取为 17, 26 和 24。从下面的表 4.1、表 4.2 和表 4.3 共三个表得出的晶格常数与其他研究者的计算值有些差异。对于 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 体系误差相对较大，($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的结果误差均在 0.07~1.3 % 之间，说明采用的几何优化计算方法和建立的理论晶格模型比较合理。

对 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的 B' 进行同周期同价态的离子进行取代， B' 的离子半径 Mn^{2+} (0.097 nm hs), Co^{2+} (0.0885 nm hs), Zn^{2+} (0.088 nm)^[22] 随着原子序数的增大而减小，但是从计算的结果中可以看出晶格常数却在增大，见图 4.2 a) 和 b)。通过调查 $[\text{BO}_6]$ 的 B-O 键的键长参数可以看出： $[\text{B}'\text{O}_6]$ 随着 B' 离子半径减小， $\text{B}'\text{-O}$ 键长也在随之减小，同时 $\text{Nb}\text{-O}^1$ 的键长也在随之减小；但是 $[\text{Nb}\text{O}_6]$ 的 $\text{Nb}\text{-O}^2$ 的键长正在随着 B' 离子半径减小而增大，弥补了减小的量，

见图 4.2 c), d) 和 e)。而钡基复合钙钛矿晶格的骨架是以 $[BO_6]$ 为基本单元组成的，在一个晶胞内从 B' 到 O¹ 之间有 Nb-O¹, Nb-O² 和 B-O 三个 B-O 键（如图 4.1 所示）从 O¹ 到 B' 的位置矢量可以表示为 $\mathbf{r} = 0.5\mathbf{a} + 0.5\mathbf{b} + 0.5\mathbf{c}$, 说明了以 $|\mathbf{r}|$ 作为参数去衡量晶格常数的变化具有一定的合理性，从图 4.2 f) 中看出该位置矢量的绝对值的变化同晶格常数的变化趋势一致。

以上分析说明了：不同电子构型的离子发生 B' 位取代，B' 位取代离子的半径减小使 B'-O 键长减小。在 $[B'O_6]$ 氧八面体大小变化的同时，相邻的 $[NbO_6]$ 钨氧八面体出现畸变（Nb-O¹ 和 Nb-O² 键长发生相反的变化），做为骨架单元的 $[BO_6]$ 键长变化之和与晶格常数变化趋势相同。整体上呈现出晶格常数随着取代离子半径减小而增大的规律。B-O 共价键键长的变化，势必对电子结构产生影响，而 B 位取代离子具体如何影响共价键成键，如何影响材料的电子结构，需要进一步对电子结构进行计算。

表 4.1 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 几何优化后的晶格常数

	Ba(Mn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Ref ^[54]	Error (%)
	Computed	Ref ^[54]	
a (Å)	5.742424	5.90999	-2.84
c (Å)	7.041418	7.26277	-3.05
V (Å ³)	201.086	219.688	-8.47
Density (g/cm ³)	6.57930	6.02220	9.25
Nb (z)	0.18149110	0.17518100	3.60
Ba ²⁺ (z)	0.66546343	0.66702400	-0.23
O ¹ (x)	0.16619114	0.17345550	-4.19
O ¹ (z)	0.33483118	0.32166600	4.09
Mn-O ¹ (Å)	2.02112	2.19776	-8.04
Nb-O ¹ (Å)	1.98229	1.95198	1.55
Nb-O ² (Å)	2.09311	2.12824	-1.65

表 4.2 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 几何优化后的晶格常数

	Ba(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Ref ^[55]	Error (%)
	Computed	Ref ^[55]	
a (Å)	5.776513	5.85529	-1.35
c (Å)	7.094547	7.20468	-1.53
V(Å ³)	205.016	213.916	-4.16
Density (g/cm ³)	6.48554	6.21571	4.34
Nb (z)	0.18076313	0.17804200	1.53
Ba ² (z)	0.66446283	0.66534400	-0.13
O ¹ (x)	0.16909744	0.17140800	-1.35
O ¹ (z)	0.32985623	0.32564900	1.29
Co-O ¹ (Å)	2.07833	2.14471	-3.10
Nb-O ¹ (Å)	1.95422	1.95646	-0.11
Nb-O ² (Å)	2.10364	2.12190	-0.86

表 4.3 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 几何优化后的晶格常数

	Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Ref ^[56]	Error (%)
	Computed	Ref ^[56]	
a (Å)	5.846105	5.87143	-0.43
c (Å)	7.180822	7.21181	-0.43
V (Å ³)	212.539	215.309	-1.29
Density (g/cm ³)	6.30635	6.22521	1.30
Nb (z)	0.17690611	0.17726500	-0.20
Ba ² (z)	0.66563576	0.66554700	0.01
O ¹ (x)	0.17275021	0.17199000	0.44
O ¹ (z)	0.32341142	0.32449000	-0.33
Zn-O ¹ (Å)	2.16050	2.15902	0.07
Nb-O ¹ (Å)	1.93668	1.95437	-0.91
Nb-O ² (Å)	2.11230	2.12300	-0.50

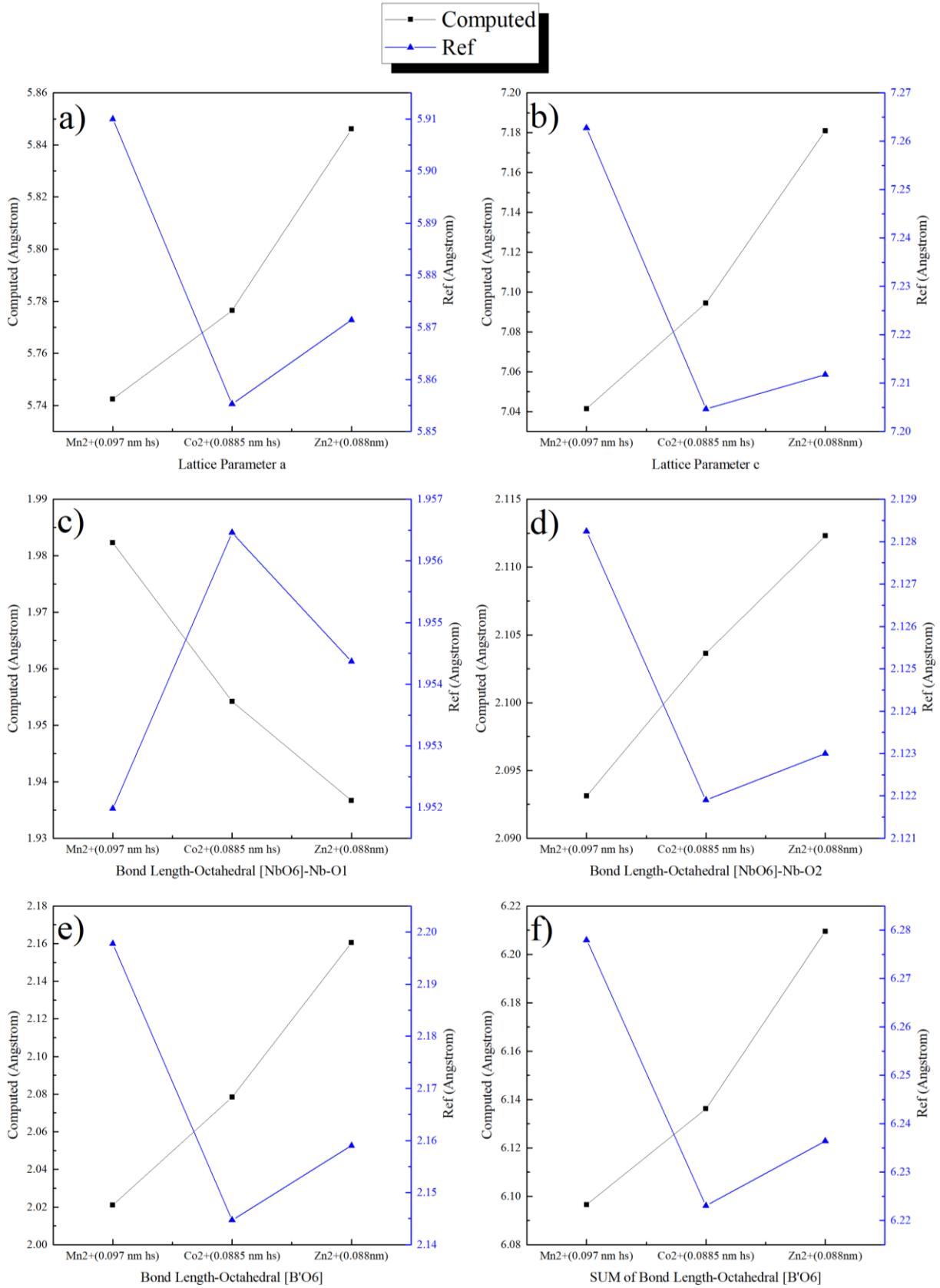


图 4.2 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数“Computed”为本论文计算的结果; “Ref”为 Material Project 中参考计算结果 a)晶格常数 a 的变化, b)晶格常数 a 的变化, c) $\text{Nb}-\text{O}^1$ 键长的变化, d) $\text{Nb}-\text{O}^2$ 键长的变化, e) $\text{B}'-\text{O}$ 键长的变化, f) $\text{B}-\text{O}$ 键长之和的变化

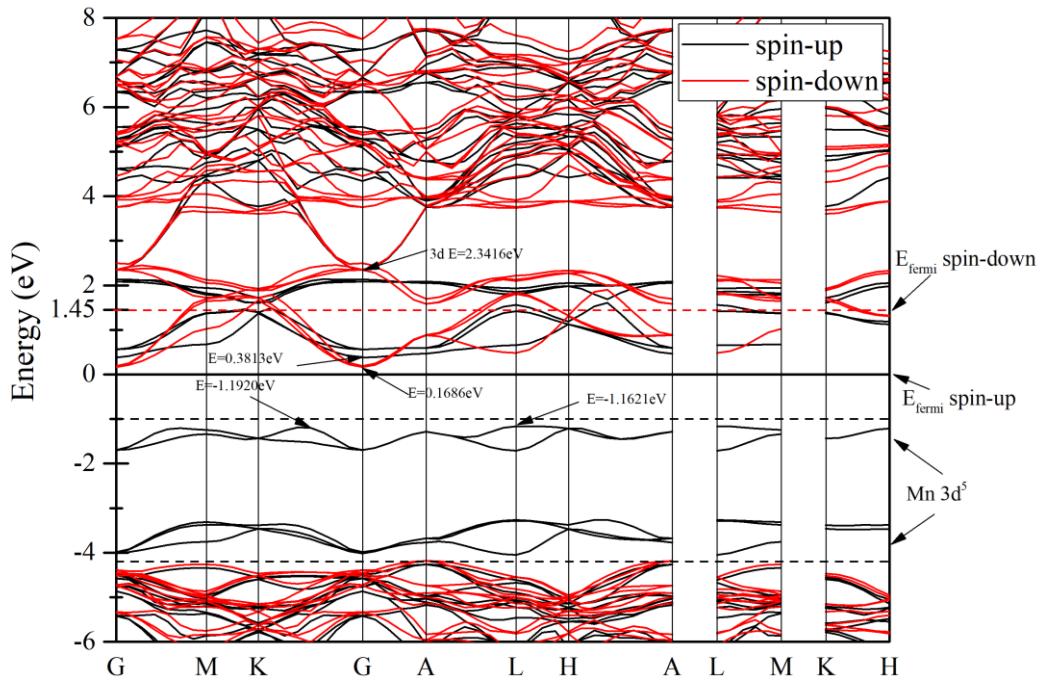
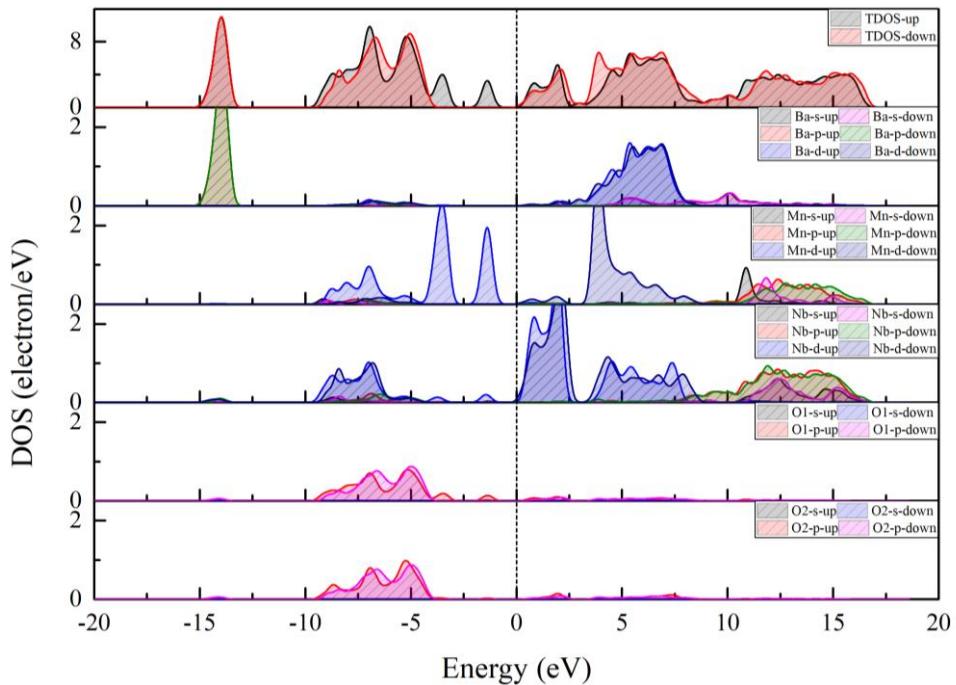
4.2 晶格结构对电子结构的影响

我们对上述几何优化后的晶格模型进行了电子结构的计算，下面分别讨论电子结构计算结果并联系之前的晶格结构进行分析。

4.2.1 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的电子结构

Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的能带结构如图 4.4 所示，CASTEP 默认的费米能级位于体系中能级轨道中能量最高的价电子所处的能量（费米能级以下的态密度积分应等于价电子数）。在 3.4.1 节中对过渡金属设置了电子自旋为高自旋态，所以上下自旋轨道的电子数并不相等而使上下自旋轨道的费米能级所处的相对能量并不相同。上自旋电子轨道没有越过费米能级 $E_{f\ spin-up} = 0$ eV 而下自旋电子轨道越过费米能级 $E_{f\ spin-down} = 1.45$ eV，所以我们有理由推测 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 具有半金属性。由于使用 HSE06 杂化泛函以计算更加真实的能带而降低了 k 点取样的精度，所以 Brillouin 区路径的取样精度不高。上自旋轨道价带顶有两个备选的位置：其一在高对称点 L 处($E = -1.1621$ eV)，另一个在非高对称点的 K-G 路径中间的一点($E = -1.1920$ eV)。导带底位于高对称点的 G 点处($E = 0.3813$ eV)，说明了 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 上自旋能带为间接带隙，从价带顶到导带底的能隙大约 $1.54 \sim 1.57$ eV。与 Material Project 上的计算结果较为接近(GGA+U $E_{cutoff} = 520$ eV, #K-point = 17)，禁带宽度为 1.7670 eV，导带底在 G 点，价带顶在 K-G 路径中间。而且高对称点 L 也接近 $E_{f\ spin-up}$ ，可能由于 k 点取样精度的不高可能导致了对能带的细节部分信息丢失。

根据图 4.4 分析各元素各电子轨道的态密度：在 $-10 \sim 10$ eV 的能量区间内，主要分布着 Ba-5d 轨道，Mn-3d 轨道，Nb-4d 轨道和 O-2p 轨道。其中，Ba-5d 轨道集中分布在 $2.5 \sim 7.5$ eV 能量区间而 O-2p 轨道集中分布在 $-9 \sim -4$ eV 能量区间内。因为 Mn-3d 和 Nb-4d 轨道的态密度分布不集中，所以通过计算 Mn-3d 和 Nb-4d 轨道的 PDOS 积分以详细讨论其轨道的态密度分布，如图 4.5 和图 4.6 所示。PDOS 积分中斜率为 0 表示几乎没有态密度分布，而高斜率对应着较高的态密度。我们可以得出由于设置 Mn-3d 轨道的电子为高自旋态，优先填满了 3d 的上自旋轨道，所以上下电子自旋轨道分布情况明显不同，在图 4.3 的 $-4 \sim -3$ eV 和 $-2 \sim -1$ eV 两个能量区段有 2 条独立的能带。这两条能带为自旋向上 Mn-3d 轨道的电子轨道，3d 电子轨道在氧八面体晶体场的作用下出现了能级简并解除的现象，分为 t_{2g} 三重态简并能级和 e_g 二重态简并能级。Mn-3d 轨道自旋向下能级分裂情况不明显，态密度在 $0 \sim 2$ eV 存在少许，主要从 3 eV 能量向上的区段密度较高并在 4 eV 左右由密度的极大峰值。Nb-4d 轨道则由于自旋设置为 undefined，上下自旋情况差别不明显。 $0 \sim 3$ eV 能量区间内连续而且在 3.36 eV 能量以上也有 Nb-4d 轨道态密度分布，同样也可以分辨出 Nb-4d 上下自旋轨道能级分裂的现象，不过简并能级并未如 Mn-3d 轨道分裂一样明显。

图 4.3 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的能带结构图(HSE06 spin-polarized)图 4.4 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

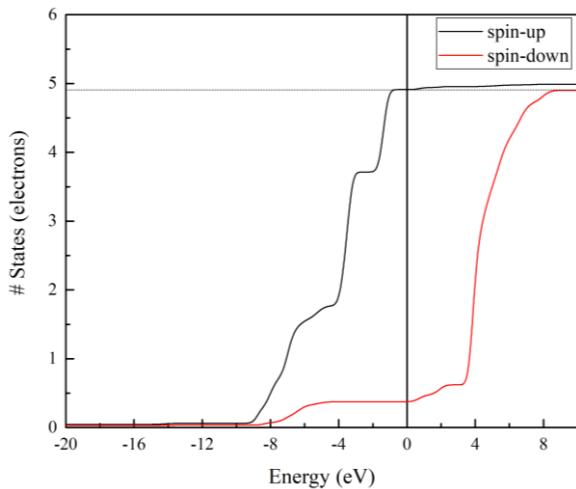


图 4.5 Mn-3d 轨道 PDOS 积分

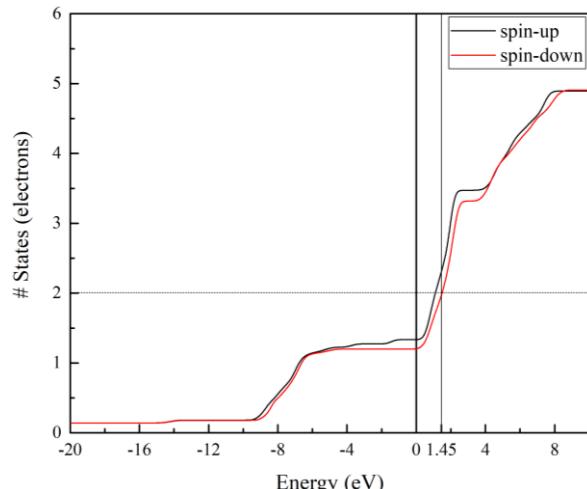


图 4.6 Nb-4d 轨道 PDOS 积分

现补充在 2.3.2 节中提到过的电偶极矩跃迁的选择定则(Selection Rules)^[39, 41]:

1. 初态 $|i\rangle$ 与末态 $|f\rangle$ 不一样
2. 角量子数 $\Delta l = \pm 1$ (波函数宇称相反)
3. 磁量子数 $\Delta m = \pm 1$ 或 0, 且 $0 \not\leftrightarrow 0$
4. 自旋磁量子数 $\Delta m_s = 0$

跃迁中遵循上述电偶极矩选择定则的被称为允许跃迁(Allowed Transitions)而违反上述规定的则被称为禁戒跃迁(FORBIDDEN Transitions)。但是在讨论过渡金属的电子跃迁必须考虑晶体场微扰的影响——除了使能级分裂简并解除之外，还可以使选择定则的宇称条件放松。因为过渡族金属元素 d 轨道电子并非像如中 1.1 节提到的稀土元素 4f 电子那样有 $5s^25p^6$ 的电子充满壳层结构，所以 d 轨道电子跃迁受到晶体场的影响较大。即使存在晶体场的微扰作用，我们仍然可以找到电子跃迁和过渡金属离子能级之间的一些线索。

根据以上已知的电子结构信息分析推断电子在带间跃迁行为。因为选择定则中宇称条件放松，而 d 轨道电子的角量子数相同 (宇称相同)，所以从电子结构中我们推断可能存在着属于禁戒跃迁的 d-d 轨道跃迁。若发生 Mn 的 d-d 轨道禁戒跃迁：由式(2-50)得只有当 $dE/dk = 0$ ，可以确定 Mn-3d 自旋向下的能带在 G 点处能量最低($E = 2.3416$ eV)时，态密度才有可观的大小 (在图 4.3 中已经标出) 则需要吸收光的能量至少为 $E = 2.3416$ eV - (-1.1621) eV ≈ 3.48 eV 并且电子自旋改变。若发生 Nb-4d 轨道的 d-d 跃迁，下自旋轨道电子可能而上自旋的 Nb-4d 轨道在-1.9 ~ -0.9 eV 能量区间内存在少许态密度，此处的电子可以跃迁至费米能级附近的上自旋 4d 轨道，所需吸收光的能量约为 1.48 eV (态密度峰值所在能量)，由于 d-d 跃迁概率很小且态密度小，所以发生概率较低。如果跃迁发生自 O-2p 轨道向未占据的 Mn-3d 和 Nb-4d 轨道，O¹-2p 轨道同样在-1.87 ~ -0.9 eV 能量区间内存在少许态密度，可能发生电子从 O¹-2p 轨道向未占据的 Nb-4d 轨道跃迁，所需吸收能量约 1.48 eV。此跃迁方式同样由于概率小，吸收峰可能不明显。若是态密度集中的-4 ~ -9 eV 的 O-2p 轨道电子发生跃迁则需要吸收能量与紫外线相当的能量，吸收边所处的位置会高于 4 eV。

表 4.4 各个原子的 Mulliken 电荷和价键电子云重叠情况

Atom	s	p	d	Total	Charge (e)	Spin (hbar/2)
Ba ¹	1.99	5.98	0.67	8.63	1.37	-0.01
Ba ²	1.98	5.97	0.68	8.63	1.37	-0.02
Mn	2.35	6.68	5.18	14.21	0.79	4.32
Nb	2.36	6.59	3.07	12.02	0.98	0.29
O ¹	1.85	4.91	0	6.76	-0.76	0.02
O ²	1.84	4.93	0	6.77	-0.77	0
Bond	Population			Spin	Length (Å)	
Mn-O ¹	0.25			-0.05	2.02112	
Nb-O ¹	0.59			0	1.98229	
Nb-O ²	0.45			-0.01	2.09311	

各个原子的 Mulliken 电荷计算结果如表 4.4 所示。Ba 失去了 6s 轨道电子，成为离子，5s 和 5p 轨道电子由于全充满稳定而保留下；Mn 失去了 4s 轨道电子，3d 轨道的 5 个电子由于电子自旋一致轨道半充满而能量较低，比较稳定而保留下；Nb 失去了 5s 轨道电子，4d 轨道的只失去部分电子与我们化学价态默认的+5 价不一样；O 由于电负性较高氧化性强，则从外界得到了 0.76 或 0.77 个电子。从价键电子云重叠的角度可以得出共有电子越多，说明共价成分越多，作用越强而键长越小。Nb-O 键相比于 Mn-O 键更容易将电子共有化而形成共价键，由于 Mn-O 的电子重叠少，Mn 呈现出一定的离子性质。Mn 和 Nb 的 d 轨道电子布居数也与上下自旋电子费米能级不一样的结果自洽。由电子布居分析推测出可能还有一种电子跃迁形式：电子 Mn-3d 上自旋轨道跃迁至 Nb-4d 上自旋轨道。跃迁可能存在的理由是：Mn 与 Nb 均与 O¹ 相连且均共价成键，有极小可能电子在 Mn-O¹ 与 Nb-O¹ 之间发生离域交换。虽然 Mn-3d 轨道和 Nb-4d 轨道联合态密度相当高，但是由于上述电子离域交换的几率小而跃迁速率受限，可能也根本没有此跃迁方式，需要进一步的验证。

由式(2.58)可以推测出 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的吸收光谱中吸收边可能存在的位置：第一个在 1.48 eV 附近 (Nb-4d 上自旋轨道 d-d 跃迁或者来自 O¹-2p 向 Nb-4d 轨道跃迁)；第二个在 1.54 eV 附近 (Mn-3d 上自旋轨道至 Nb-4d 轨道跃迁)；第三个可能的位置则能量不低于 3.47 eV (Mn-3d 轨道 d-d 跃迁)；第四个可能的位置出现在高于 4 eV (O-2p 轨道向未占据的 Nb-4d 轨道跃迁)。

4.2.2 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的电子结构

Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的能带结构如图 4.7 所示，由于设置自旋态为高的原因使上下自旋轨道费米能级所处的能量并不相同上自旋电子轨道没有穿过费米能级 $E_f \text{ spin-up} = 0 \text{ eV}$ 而下自旋电子轨道穿过了费米能级 $E_f \text{ spin-down} = 2.78 \text{ eV}$ 。同样下自旋电子轨道越过 $E_f \text{ spin-down}$ 所以

推测 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 可能也具有半金属性。我们来讨论上自旋轨道的带隙：由于使用了 HSE06 杂化泛函得出到导带底在高对称点的 G 处($E = 2.5172 \text{ eV}$)，价带底在非高对称点的 K-G 路径中间的一点($E = -1.5649 \text{ eV}$)，说明了 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 上自旋能带为间接带隙，能隙大约在 4.08 eV 。

根据图 4.7 分析各元素各电子轨道的态密度：在 $-7.5 \sim 10 \text{ eV}$ 的能量区间内，主要分布着 Ba-5d 轨道，Co-3d 轨道，Nb-4d 轨道和 O-2p 轨道。其中，ba-5d 轨道集中分布在 $5 \sim 10 \text{ eV}$ 能量区间而 O-2p 轨道集中分布在 $-7.5 \sim -2.5 \text{ eV}$ 能量区间内。因为 Co-3d 和 Nb-4d 轨道的态密度分布不集中，所以通过计算 Co-3d 和 Nb-4d 轨道的 PDOS 积分以详细讨论其轨道的态密度分布，如图 4.9 和图 4.10 所示。我么可以得出按照 Co 电子构型 $[\text{Ar}]3\text{d}^7$ 并设置为高自旋态的设定，自旋为上的和自旋为下的电子所处的状态并不相同。在 $-1.2 \sim -0.6 \text{ eV}$ 和 $0.3 \sim 1.5 \text{ eV}$ 两个能量区间分别有 1 条和 2 条自旋为下的 Co-3d 轨道，下自旋填充至 0.8 eV 。而 Nb-4d 轨道则分布在 $2 \sim 4 \text{ eV}$ 能量区间内，所以是 Nb-4d 轨道的电子一直填充至 $E_{\text{f}} \text{ spin-down}$ (在图 4.7 中已标出)。 3 eV 以上能量的能带由于态密度中 Co 与 Nb 的重叠较大，在 $2 \sim 5 \text{ eV}$ 能量区间存在着 5 条上自旋的 d 轨道和 6 条下自旋的 d 轨道分别对应着 Nb-4d 轨道以及一条 Co-3d 下自旋轨道。还有一条 Co-3d 轨道在 -2 eV 以下的能量区间，3d 轨道受到晶体场作用的分裂程度与 Mn-3d 轨道的分裂程度相比要更大。

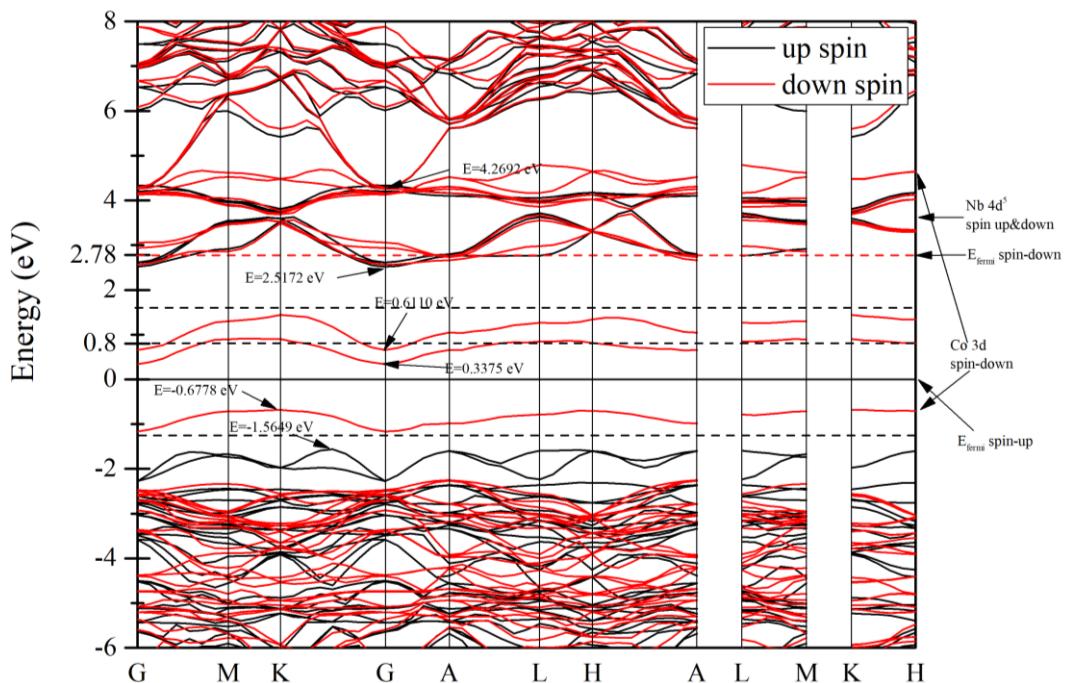


图 4.7 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的能带结构图(HSE06 spin-polarized)

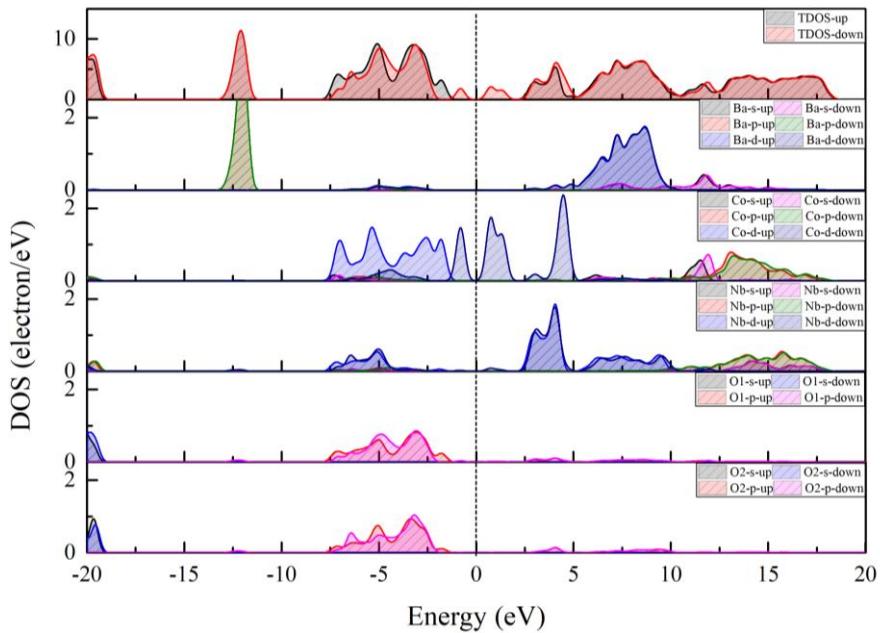
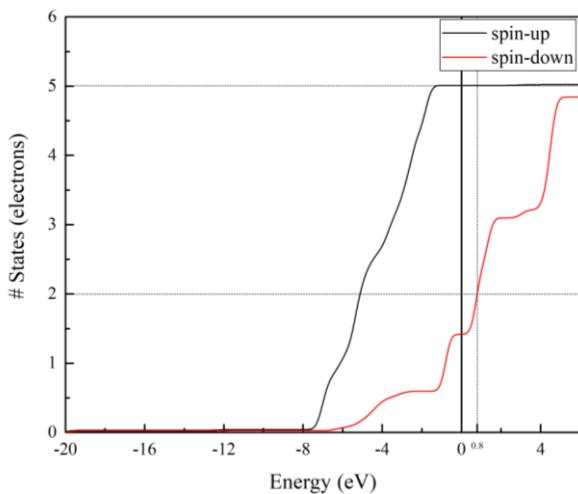
图 4.8 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

图 4.9 Co-3d 轨道 PDOS 积分

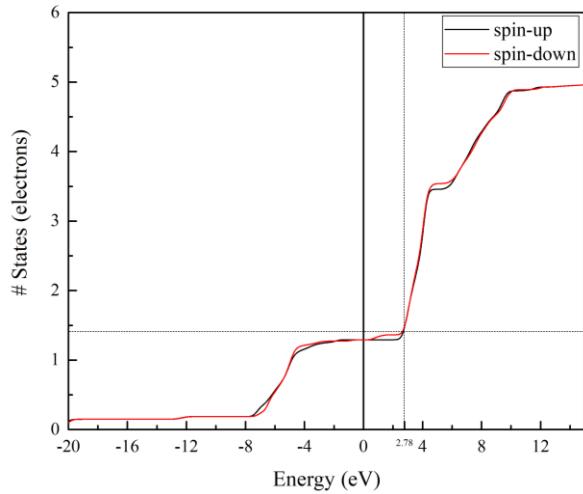


图 4.10 Nb-4d 轨道 PDOS 积分

根据以上已知的电子结构信息分析推测电子在带间跃迁行为。由宇称条件松动的选择定则条件可以大致推出电子跃迁发生在 Co-3d 下自旋轨道之间 d-d 轨道跃迁，从图 4.8 中 Co 的 PDOS 图中推测从 0.8 eV 跃迁至 4 eV 左右的态密度峰约需 3.2eV 能量的光激发。由 Nb 的 PDOS 图中 2 ~ 4 eV 能量区间内连续而且 $E_f \text{ spin-down} = 2.78 \text{ eV}$ ，Nb-4d 下自旋轨道电子可能不会发生跃迁的现象，而上自旋电子从 $E_f \text{ spin-up}$ 两边的 Nb-4d 态密度峰间跃迁所需能量 $E \approx 2.93 \text{ eV} - (-4.92 \text{ eV}) = 6.85 \text{ eV}$ ，需要吸收能量很高的光。如果跃迁发生自 O-2p 轨道向未占据的 Co-3d 和 Nb-4d 轨道，电子从 O-2p 跃迁向未占据的 Co-3d 轨道跃迁约需 2.5 eV 左右的能量。

表 4.5 各个原子的 Mulliken 电荷和价键电子云重叠情况

Atom	s	p	d	Total	Charge (e)	Spin (hbar/2)
Ba ¹	1.98	5.98	0.65	8.61	1.39	-0.01
Ba ²	1.97	5.98	0.66	8.6	1.4	-0.02
Co	2.41	6.73	7.27	16.41	0.59	2.66
Nb	2.35	6.59	3.06	12	1	-0.04
O ¹	1.85	4.89	0	6.74	-0.74	0.07
O ²	1.84	4.93	0	6.78	-0.78	0.01
Bond	Population			Spin	Length (Å)	
Co-O ¹	0.27			-0.04	2.07833	
Nb-O ¹	0.62			0	1.95422	
Nb-O ²	0.45			0	2.10364	

电子的布居分析计算结果如表 4.5 所示。Ba 失去了 6s 轨道电子，成为离子，5s5p 轨道电子由于全充满稳定而保留下；Co 失去了 4s 轨道电子，3d 轨道的 7 个电子也比较稳定而保留下；Nb 失去了 5s 轨道电子，4d 轨道的只失去部分电子与我们化学价态默认的 +5 价不一样；O 由于电负性较高氧化性强，则从外界得到了约 0.74 或 0.78 个电子。可以比较表 4.4 和表 4.5 中 Mn-O¹ 和 Co-O¹ 键长和电子云重叠情况，说明 Co 的共价性稍强于 Mn，有更强的共价性，所以晶体场作用更加明显与 O-2p 轨道发生 d-p 杂化更加显著，导致[CoO₆]八面体进一步形变，晶体场环境改变，使能级分裂情况与理想情况下的离子位于八面体中心 d 轨道分裂情况不同。Co 和 Nb 的 d 轨道电子布居数也与上下自旋电子费米能级不一样的结果自治。

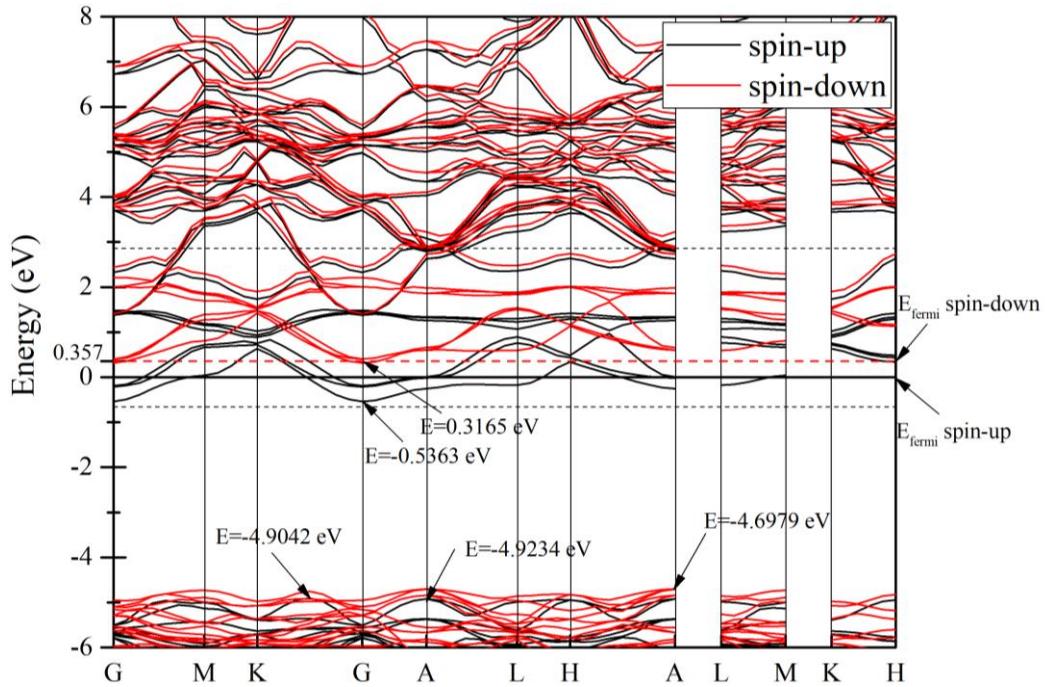
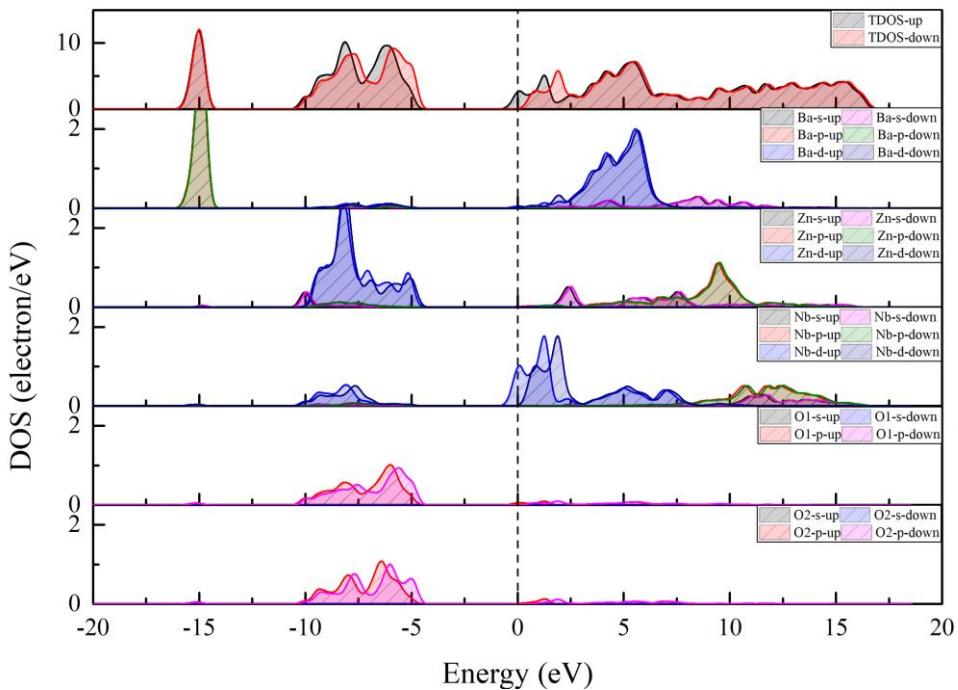
由电子布居分析推测出可能还有一种电子跃迁形式：从 Co-3d 轨道至 Nb-4d 轨道的电子跃迁，从图 4.8 的 Co 和 Nb 的 PDOS 图中可以推测从 Co-3d 下自旋轨道($E = 0.8 \text{ eV}$)跃迁至 Nb-4d 的上自旋和下自旋轨道($E \approx 3 \text{ eV}$)需要吸收能量为 2.2 eV 的光。虽 Co 与 Nb 均与 O¹ 相连且均共价成键，可能需要电子从 Co-3d 轨道向 Nb-4d 轨道转移，由于转移的概率小从而限制了跃迁速率。所以我们可以推测出：虽然电子从费米能级以下的 Co-3d 到 Co-3d 轨道的 d-d 跃迁所需要的能量高，而跃迁至 Nb-4d 轨道的能量较小而且联合态密度相当高，但是由于电子从 Co 转移至 Nb 的概率小限制了跃迁速率，同样也需要在光学性质计算中进一步验证。

同样由式(2.58)可以推测出 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的吸收光谱中吸收边可能存在的三个位置：第一个在 2.2 eV 附近 (Co-3d 下自旋轨道跃迁至 Nb-4d 轨道)，第二个则在 2.5 eV 附近 (O-2p 向未占据的 Co-3d 轨道跃迁)，第三个可能的位置在 3.2 eV 附近 (Co-3d 的 d-d 轨道禁戒跃迁)。

4.2.3 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的电子结构

Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的能带结构如图 4.12 所示。上自旋电子费米能级 $E_{F\text{ spin-up}} = 0 \text{ eV}$ 而下自旋电子费米能级 $E_{F\text{ spin-down}} = 0.357 \text{ eV}$ 。上下自旋电子轨道越过了费米能级，其中上自旋轨道在高对称点 G 处($E = -0.5363 \text{ eV}$)明显跨过 $E_{F\text{ spin-up}}$ 而下自旋轨道只有在高对称点 G 处($E = 0.3165 \text{ eV}$)轻微跨过 $E_{F\text{ spin-down}}$ ，所以我们可以推测 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 可能具有金属性，导电行为表现为电子传导。计算结果同 Material Project 上的计算结果不一样(GGA $E_{\text{cutoff}} = 520 \text{ eV}$, #K-point = 24)，价带顶在 A 点($E = 2.729 \text{ eV}$)且导带底在 G 点($E = 0 \text{ eV}$)，禁带宽度为 2.729 eV。我们同样也使用了 GGA-PBE 的泛函计算过，得出了与数据库类似的结论，高对称点 A 处的价带顶($E = 0 \text{ eV}$)，而导带底在高对称点的 G 处($E = 2.859 \text{ eV}$)，所以从价带顶到导带底的能隙为 $E = 2.859 \text{ eV}$ 。

根据图 4.12 分析各元素各电子轨道的态密度：在-10 ~ 5 eV 能量区间中分布着密集的能带，主要是 Ba-5d 轨道，Zn-3d 轨道，Nb-4d 轨道和 O-2p 轨道。其中，Ba-5d 轨道集中在 2.5 ~ 7.5 eV 能量区间，O-2p 轨道集中在-9 ~ -4 eV 能量区间内而 Zn-3d 轨道分布在-10 ~ -5 eV 能量区间。只有 Nb-4d 轨道的态密度分布不集中，所以通过计算 Mn-3d 和 Nb-4d 轨道的 PDOS 积分以详细讨论其轨道的态密度分布，如图 4.13 和图 4.14 所示。Zn-3d 的轨道的电子全满能量稳定，在氧八面体晶体场作用下能级分裂情况不明显。在图 4.11 中虚线标注的能量区间中存在约 10 条 Nb-4d 轨道和部分来自于 Ba-6s 轨道。费米能级附近的能带属于因氧八面体晶体场作用而分裂的 Nb-4d 轨道，而非是 Zn-3d 轨道的贡献。Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 体系出现金属性的理由是来自于费米能级附近 Nb-4d 轨道的电子，它们的行为近似于金属中的自由电子，在磁场中会表现出微弱的顺磁性。由于自旋参数设置的原因，上下自旋轨道的态密度并非重合。顾俊星^[57]通过实验和计算研究 Nb 掺杂(>12%)的 PbTiO₃ 时，反映出随着温度升高电阻率升高的金属性，进一步使用第一性原理研究发现 Nb 掺杂引入的电子并非会局域化形成绝缘相，而是会提供部分巡游电子部分局域在 Ti-3d 轨道的周围，与实验中掺杂量增大 Pb(Ti_{1-x}Nb_x)O₃ 的温度依赖的传输性质从绝缘性变成了金属性的结果吻合。同样，Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 中也可以认为是 Nb 的过量，Nb 提供了部分巡游电子，而由于 Zn-3d 轨道电子全满而无法容纳 Nb 提供的电子（见表 4.6 中 Zn-3d 轨道 Mulliken 电荷为 9.99），所以电子难以被局域在 Zn 的周围而呈现出一定自由电子的性质，即金属性；而 Mn 和 Co 由于 3d 轨道中存在着电子未占据轨道，所以可以容纳 Nb 提供的电子（见表 4.4 和表 4.5 中 Mn 和 Co 的 3d 轨道的 Mulliken 电荷分别为 5.18, 7.37 大于原子状态下轨道所具有的电荷数），所以呈现出一定的半导体性（自旋向下的轨道由于能量较高而仍然具有金属性）。

图 4.11 Ba_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃} 的能带结构图(HSE06 spin-polarized)图 4.12 Ba_{(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃} 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

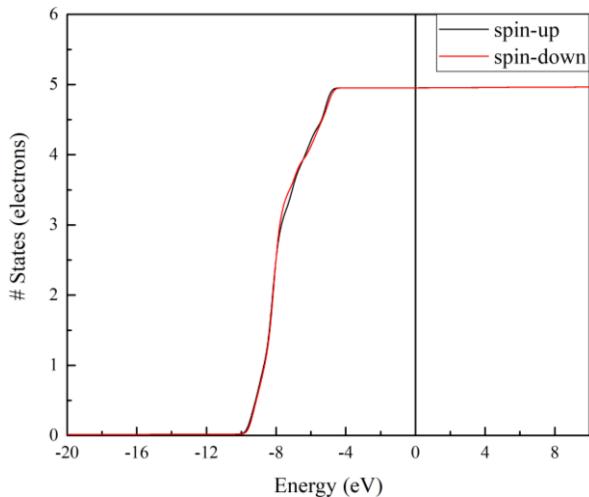


图 4.13 Zn-3d 轨道 PDOS 积分

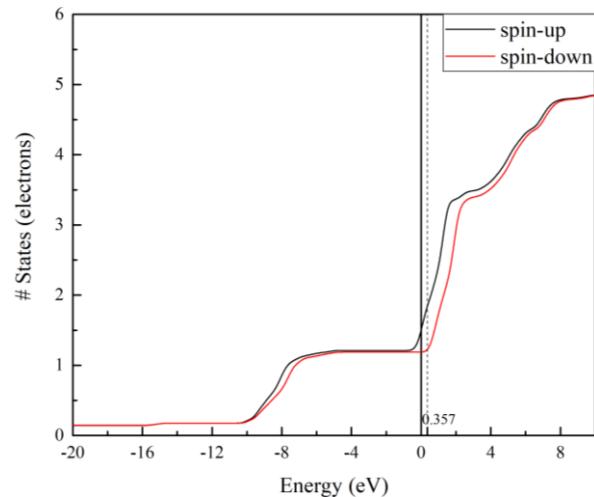


图 4.14 Nb-4d 轨道 PDOS 积分

根据以上已知的电子结构信息分析推测电子在带间跃迁行为。Nb-4d 轨道可能存在 d-d 跃迁,但是由于 4d 轨道电子来自于-10~ -7 eV 能量区间向费米能级附近的 4d 轨道跃迁,所需要的能量大于 5 eV, 需要吸收紫外光才能使 d 轨道的电子跃迁。电子跃迁也可能发生在从 O-2p 轨道跃迁至 Nb-4d 轨道, 从 O-2p 轨道跃迁至费米能级附近的 4d 上下自旋轨道分别约需 $E = 4.9234 \text{ eV}$ 和 $E = 0.357 \text{ eV} - (-4.6979 \text{ eV}) = 5.0549 \text{ eV}$ 。可能发生 Zn-3d 轨道至未占据的 Zn-4s 轨道跃迁, 则所需吸收光的能量约为 7.5 eV。

表 4.6 各个原子的 Mulliken 电荷和价键电子云重叠情况

Atom	s	p	d	Total	Charge (e)	Spin ($\hbar/2$)
Ba ¹	2.06	5.98	0.65	8.69	1.31	0.01
Ba ²	2.05	5.98	0.64	8.66	1.34	-0.01
Zn	0.31	0.79	9.99	11.09	0.91	-0.01
Nb	2.36	6.56	3.12	12.04	0.96	0.4
O ¹	1.86	4.9	0	6.76	-0.76	0.13
O ²	1.85	4.89	0	6.75	-0.75	0.14
Bond	Population			Spin	Length (Å)	
Zn-O ¹	0.19			0	2.1605	
Nb-O ¹	0.57			0	1.93668	
Nb-O ²	0.43			-0.02	2.1123	

电子的布居分析计算结果如表 4.6 所示。Ba 失去了 6s 轨道电子, 成为离子, 5s5p 轨道电子由于全充满稳定而保留下; Zn 失去了 4s 轨道电子, 3d 轨道的 10 个电子由于全充满而能量低, 3d 轨道电子因而保留下; Nb 失去了 5s 轨道电子, 4d 轨道的只失去部分电子与我们化学价态默认的+5 价不一样, Nb-4d 轨道和 O-2p 轨道杂化形成六面体结构; O 由于电负性较高氧化性强, 则从外界得到了 0.75 或 0.76 个电子。Nb-O 相比于 Zn-O 更容易将电子共有化而形成共价键, Zn-3d 轨道电子全满, 所以相当稳定。电子的跃迁发生

在 O-2p 至 Nb-4d 轨道上，而 Nb 与 O¹ 和 O² 均以共价键连接，不需要电子发生离域交换就能跃迁，所以上述方式跃迁概率高。

由(2.58)推测 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的吸收光谱 0 ~5 eV 能量范围内，可能存在一个吸收边在 4.9 eV 附近（O-2p 至 Nb-4d 轨道的跃迁）。

对已优化晶格结构的 Ba(B'_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的电子结构的计算中可以得出，晶格结构的变化规律并不能仅从离子半径大小，将晶格结构当作刚性原子球堆积而得出晶格常数来简单判断。需要考虑取代离子变化对成键电子重合程度的影响从而改变共价键键长对晶格常数的影响，并非能够简单概括为取代离子半径之于晶格常数正相关的结论。以上在电子结构中对于光学性质通过电子结构的特征只能大致做出猜测，根据前面 2.3.2 节中通过对于吸收系数和光学跃迁的物理关系推测吸收边位置，进一步的研究需要通过 CASTEP 计算复介电系数谱，继而推出其他的光学性质。

4.3 电子结构对光学性能的影响

4.3.1 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的光学性能

图 4.15 为 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的复介电系数谱，在节中介绍的介电性能微观物理模型中提到介电系数谱在一定程度上可以反映材料内部的微观结构与极化性质，但是由于此复介电系数谱是通过跃迁关系反映材料中固有电子跃迁角频率的性质，联系图 4.4 可以得出较平滑的 A 峰(2.49 eV)对应着 Nd-4d 轨道下自旋的电子从低能的三重态到较高能量的二重态；B 峰(6.54 eV)对应着从 Mn-3d 轨道跃迁至下自旋 3d 轨道态密度的峰值处；C 峰(10.426 eV)对应着 O-2p 轨道的电子跃迁至 Nb-4d 轨道；D 峰(20.14 eV)对应着 Ba-5p 轨道至 5d 轨道的跃迁。介电系数实数部分静态介电系数 $\epsilon_{st} = 3.6$ ；光频介电系数 $\epsilon_{\infty} = 0.961$ 。

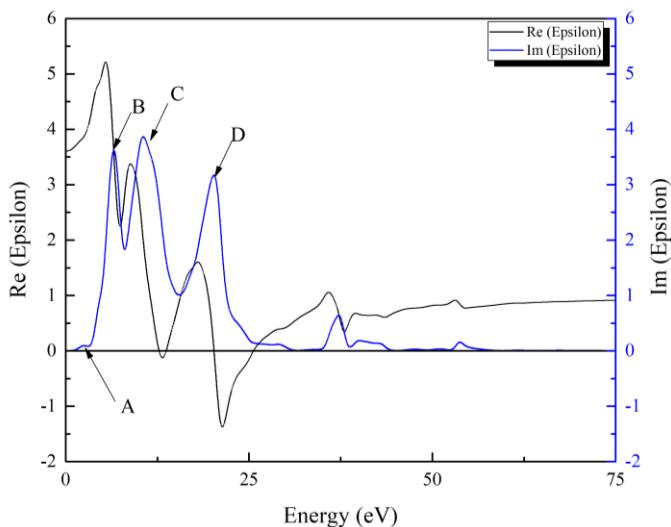


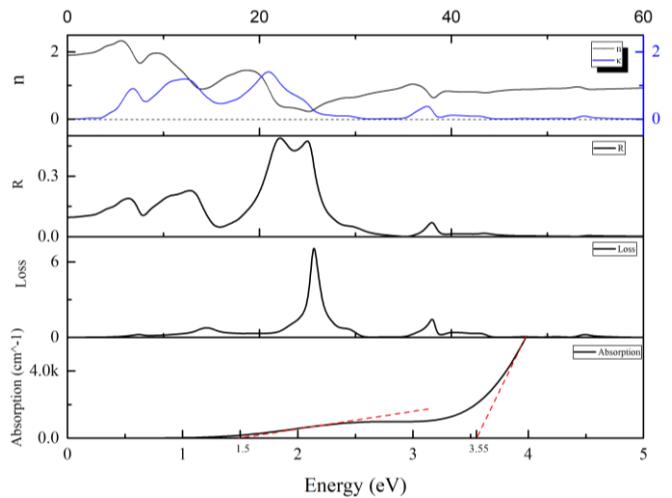
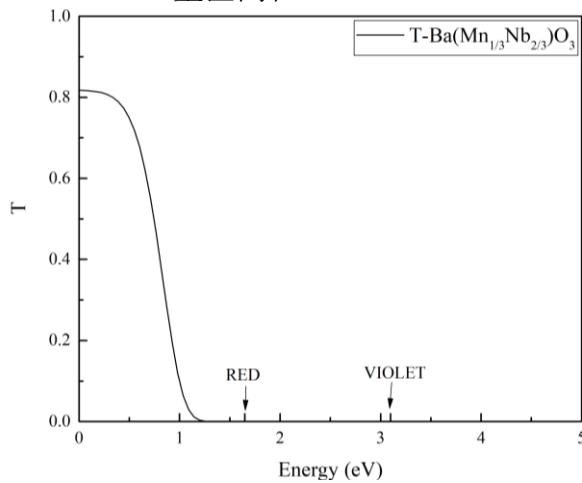
图 4.15 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 复介电系数谱

需要重点讨论的钡基复合钙钛矿陶瓷的光学性质在 0 ~ 5 eV 的能量区间内，见表 4.7 可见光谱波长、频率和能量对应关系。如图 4.16 所示，可以得在 0 ~ 5 eV 区间内折射系数从 1.90 开始上升至 2.25，在 5.57 eV 处折射率最大达到 2.33。反射率在 0 ~ 5 eV 内则从 0.0960 上升至 0.153。能量损失谱中在 0 ~ 3.63 eV 的能量区间内没有损失(Loss<0.01)，在 E = 7.46 eV, 14.3 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 E = 25.7 eV, 38.1 eV 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 0 ~ 5 eV 内存在两个吸收边分别在 1.50 eV 与 3.55 eV 附近，与之前在电子结构中预测的结果有些偏差，说明有些跃迁形式可能并不存在。此外还有可能导致误差的原因：CASTEP 中计算的复介电系数只能从电子直接跃迁得出的，而 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 属于间接带隙半导体，所以跃迁形式与电子结构分析的情况有所出入。此外，电子结构计算分析中预测的第一、二种以及第三、四种可能吸收边位置相当接近，所以此时并不能得出吸收边来源于哪一种跃迁形式或者是均存在的结论。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 4.17 所示。以 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 制备的透明陶瓷理论上在中红外波段(155~413 meV)保持较高的透射率(>75 %)，还具有较高折射率和低反射率的特点，有制作成为红外光学透明陶瓷的潜力。

表 4.7 可见光谱波长、频率和能量对应关系^[58]

Division	Wavelength (nm)	Frequency (THz)	Photon energy (eV)
Violet	380 ~ 450	680 ~ 790	2.95 ~ 3.10
Blue	450 ~ 485	620 ~ 680	2.64 ~ 2.75
Cyan	485 ~ 500	600 ~ 620	2.48 ~ 2.52
Green	500 ~ 565	530 ~ 600	2.25 ~ 2.34
Yellow	565 ~ 590	510 ~ 530	2.10 ~ 2.17
Orange	590 ~ 625	480 ~ 510	2.00 ~ 2.10
Red	625 ~ 740	405 ~ 480	1.65 ~ 2.00

图 4.16 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 0 ~ 5 eV）图 4.17 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 透过率

4.3.2 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的光学性能

图 4.18 是复介电系数谱，虚部部分反映了电子跃迁的相关性质。联系图 4.8 可以得出较平滑的 A 峰(3.98 eV)对应着 Co-3d 轨道下自旋的电子在分裂的能级之间跃迁；B 峰(6.82 eV)对应着从 Nb-4d 轨道跃迁；C 峰(10.01 eV)和 D 峰(11.7 eV)对应着 O-2p 轨道的电子跃迁至 Co-3d 轨道或者 Nb-4d 轨道；E 峰(16.6 eV)对应着 Ba-5p 轨道至 5d 轨道的跃迁，或者 O-2s 向 2p 的跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\epsilon_{st} = 3.5$ ；光频介电系数 $\epsilon_\infty = 0.973$ 。

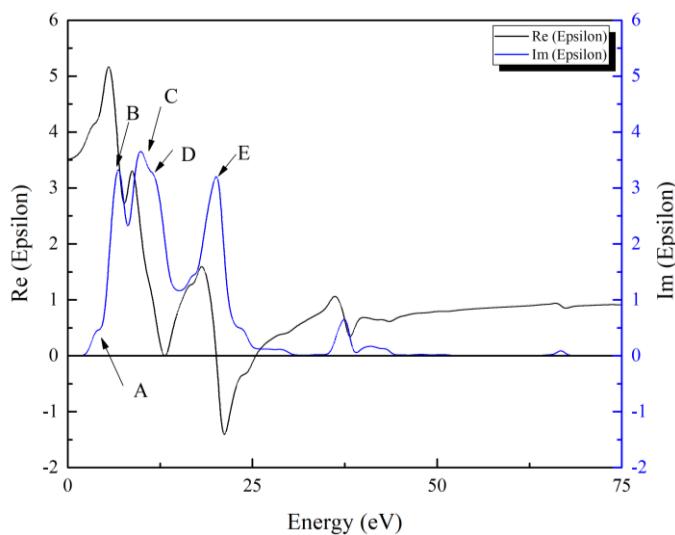


图 4.18 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 复介电系数谱

从图 4.19 可以得在 0 ~ 5 eV 区间内折射系数从 1.87 开始上升至 2.20，在 5.81 eV 处折射率最大达到 2.3。反射率在 0 ~ 5 eV 内则从 0.0919 上升至 0.143。能量损失谱中在 0 ~ 2.9 eV 的能量区间内没有损失(Loss<0.01)，在 E = 7.57 eV, 14.1 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 E = 25.5 eV, 38.2 eV 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 0 ~ 5 eV 内存在 2.70 eV 附近的吸收边，与之前在电子结构中预测的结果有些差异，有两个可能的原因：其一是 CASTEP 中计算的复介电系数只能从电子直接跃迁得出的，而 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 属于间接带隙半导体，所以跃迁形式与电子结构分析的情况有所出入；其二是几乎不存在电子从 Co-3d 轨道向 Nb-4d 轨道跃迁的情况，说明电子发生离域交换并跃迁的概率非常小。这也可以说前面关于 Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的吸收系数谱中 1.50 eV 的吸收边有可能不是来自于 Mn-3d 电子离域交换跃迁至 Nb-4d 轨道。由于 Nb-4d 轨道态密度分布广且能带交叠所以没有出现显著的跃迁速率，所以没有较明显的吸收边，而是从 1.50 eV 开始一直保持较低的吸收系数直至光的能量可以供 Mn-3d 轨道 d-d 跃迁为止。我们也可以推测存在着 O-2p 向未占据的 Co-3d 轨道跃迁，相当大的态密度使电子跃迁速率也十分可观，而且电子跃迁所需的能量要小于 Co-3d 的 d-d 轨道禁戒跃迁所需的能量。加之二者的能量较为接近，所以在吸收谱中没有显示出 Co-3d 的 d-d 轨道禁戒跃迁的特征吸收边。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 4.20 所示。 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 可以在红外波段保持较高的透过率且可以透过红光的部分波段($1.65 \sim 2.00$ eV)，具有较高折射率和低反射率的特点，可以用于制作红外和部分可见光波段的光学透明陶瓷的潜力。

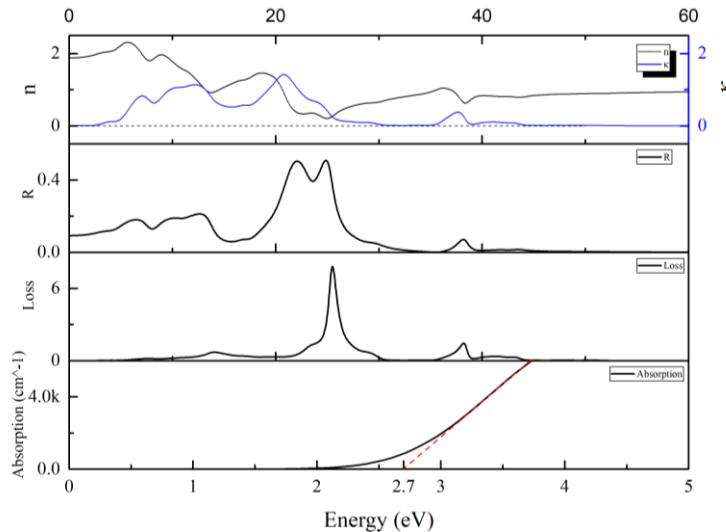


图 4.19 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 $0 \sim 5$ eV）

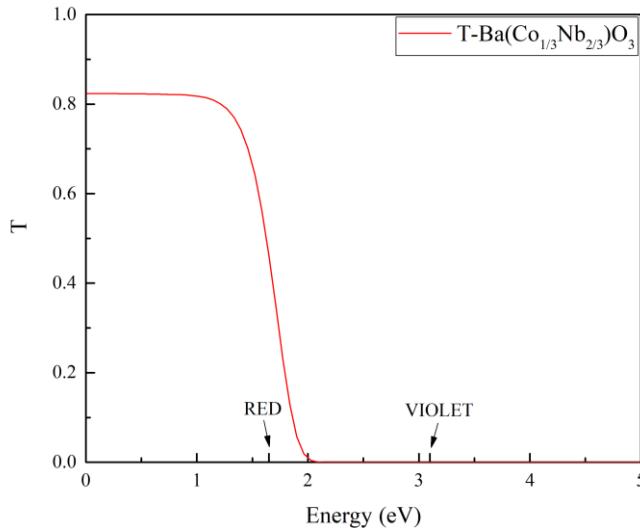


图 4.20 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 透过率

4.3.3 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性能

图 4.21 是复介电系数谱，虚部部分反映了电子跃迁的相关性质。联系图 4.12 可以得出 A 峰(7.22 eV)对应着 O-2p 轨道向 Nb-4d 轨道跃迁；B 峰(9.93 eV)对应着从 Nb-3d 轨道向 Zn-4s 轨道跃迁；较为微弱的 C 峰(12.2 eV)对应着 Zn-3p 轨道的电子跃迁至费米能级之上的 Zn-3p 轨道轨道；微弱的 D 峰(16.5 eV)对应着 Ba-5p 轨道向 5d 轨道的跃迁，E 峰(20.1

eV)对应着 Zn-3d 向费米能级之上的 3p 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\epsilon_{st} = 3.28$; 光频介电系数 $\epsilon_\infty = 0.93$ 。

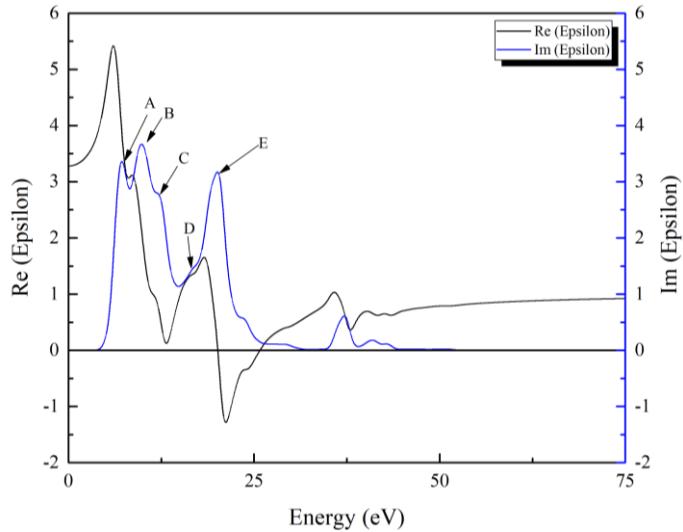


图 4.21 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 复介电系数谱

从图 4.22 可以得在 $0 \sim 5$ eV 区间内折射系数从 1.81 开始上升，在 5 eV 处升至 2.14，在 6.15 eV 时最大达到 2.36。反射率在 $0 \sim 5$ eV 内则从 0.0832 上升，在 5 eV 时上升至 0.132。能量损失谱中在 $0 \sim 4.95$ eV 的能量区间内没有损失(Loss<0.01)，在 $E = 7.7$ eV, 14.0 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 $E = 26$ eV, 37.9 eV 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 $0 \sim 5$ eV 内存在吸收边在 4.65 eV 附近，与之前在电子结构中预测的结果较为接近。也进一步的验证了电子在过渡金属之间发生离域交换概率极低并不会发生跃迁。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 4.23 所示。 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 可以在红外波段保持较高的透射率而且可以保证整个可见光都可以保持 80%以上的透过率，具有较高的折射率和低反射率的特点，有制作成红外和可见光波段的光学透明陶瓷的潜力。

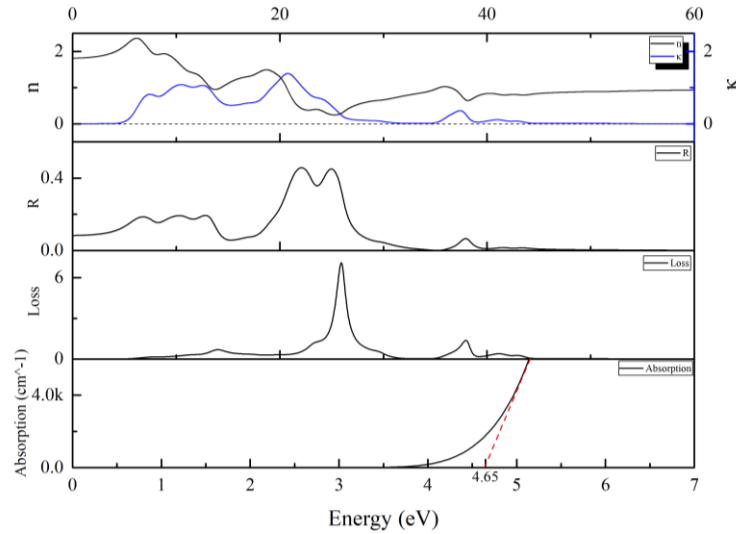


图 4.22 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 $0 \sim 7 \text{ eV}$ ）

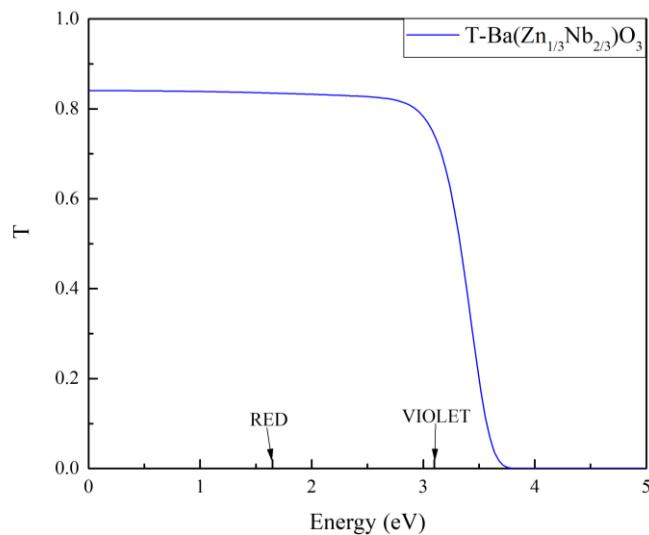


图 4.23 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 透过率

4.4 本章小节

本章节运用了第一性原理的手段通过对六方有序的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 的晶格结构进行了几何优化，分别对其进行了电子结构和光学性质进行了计算，讨论了三者晶格结构，电子结构和光学性能能的差别和联系，讨论了六方有序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性能，得出了如下结论：

(1) 关于晶格结构：计算结果表明晶格常数随着取代离子半径减小而增大。三者的晶格常数主要是由作为晶格骨架的 $[\text{BO}_6]$ 中 $\text{B}'\text{-O}$ 键长共同决定的，取代的 B' 离子半径减小会减小 $\text{B}'\text{-O}$ 键长从而使 $[\text{NbO}_6]$ 钨氧八面体进一步形变导致导致 Nb-O^1 的键长减小，而 Nb-O^2 的键长增大，最后将三者累计变化使得晶格常数变大。

(2) 关于电子结构：三者均具有间接带隙的性质，费米面附近的能带主要由 $\text{B}'\text{-3d}$ 轨道、 Nb-4d 轨道和 O-2p 轨道组成。 B' 更多具有离子性质，而 Nb 的共价性更强并提供了巡游电子，只有 $\text{B}'\text{-3d}$ 轨道有可占据态的体系才具有较大的带隙。而且 B' 和 Nb 在氧八面体的作用下会出现 d 轨道能级分裂的情况，使得电子的跃迁主要是来自于 d-d 跃迁或者是过渡金属与氧元素成键的 d-p 轨道电子跃迁，电子从过渡金属之间离域交换并跃迁的情况几乎不可能发生。

(3) 关于光学性质：计算模拟六方有序结构的钡基复合钙钛矿制备的陶瓷薄片均具有高折射率和较低反射率的特点，存在一定的色散现象。此外三者在红外波段的透过率相当稳定，在可见光波段只有 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 可以在维持高于 80 % 的透过率。随着过渡金属 d 轨道电子填充程度增大，而使得吸收边蓝移，可透过光的最大能量上升。计算得出的相关光学性质见表 4.8 和图 4.24。

(4) 关于计算误差分析：由于 CASTEP 中计算光学性质算法的限制，只能计算直接跃迁的情况，实际计算任务在执行的时候只能沿着 Brillouin 区路径积分计算电子从 k 点对应的价带跃迁至导带的跃迁振子的强度，从而计算出复介电系数谱。而电子结构分析中考虑了更多的因素，并非是简单的直接跃迁，所以在电子结构分析中的预测的结果与光学性质中的计算结果存在一些出入。由于计算中使用了各种近似手段、第一性原理计算理论限制和精度参数设置等原因，结果可以作为参考并需要进一步通过实验手段制备并测试透明陶瓷薄片得光学性质以检验计算结果。

表 4.8 入射光能量在 $0 \sim 5 \text{ eV}$ 内， $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 陶瓷的折射率、反射率和吸收边位置计算结果。

	折射率	反射率	吸收边位置(eV)
$\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.90 ~ 2.25	0.0960 ~ 0.153	1.50 & 3.55
$\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.87 ~ 2.20	0.0919 ~ 0.143	2.70
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.81 ~ 2.14	0.0832 ~ 0.132	4.65

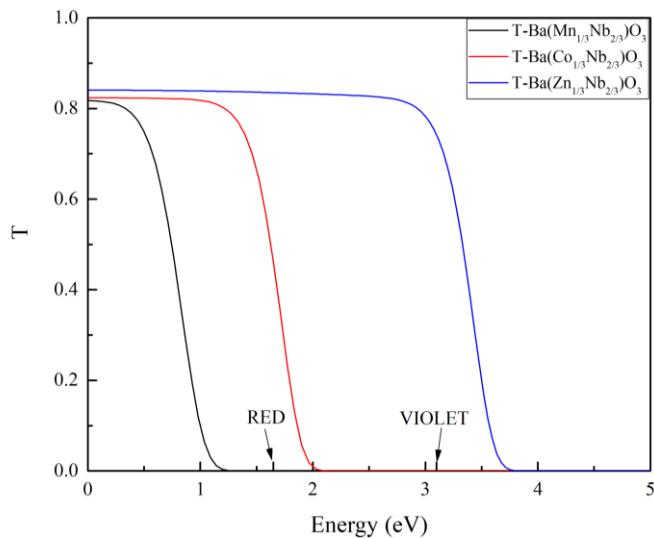


图 4.24 六方有序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 透过率

第5章 立方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性能研究

本章节将按照 1.5 节中所列的研究思路，采用 SC 方法与 VCA 方法对 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 晶格进行建模，其中对 SC 法的晶格模型进行晶格结构、电子结构和光学性质的计算，对 VCA 方法的晶格模型只进行晶格结构和电子结构计算。对比分析两种方法计算结果的异同并预测真实无序立方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性质。

5.1 组分对晶格结构的影响

5.1.1 SC 方法几何优化计算结果与分析

加入了立方相的 BaNbO_3 几何优化结果作为参考，SC 方法几何优化后的晶格常数以及单晶胞总能量的计算值列于图 5.1。使用 SC 方法建立的立方无序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 模型可以认为从立方 BaNbO_3 的超晶胞结构中将部分 Nb 原子取代成为 B^{2+} ，而离子半径 Mn^{2+} (0.097 nm hs), Co^{2+} (0.0885 nm hs), Zn^{2+} (0.088 nm), Nb^{4+} (0.082 nm) 和 Nb^{5+} (0.078 nm)^[22]。其中列出 Nb^{4+} 离子半径是因为方便后续比较立方 BaNbO_3 的晶格结构。按照在 3.4.1 节中电子结构设置，Nb 被默认为 +4 价，而立方相的 BaNbO_3 不会出现电子出现分数分布而计算报错的情况。 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$ 的离子半径小于 $\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 离子半径，但是当氧八面体中心的阳离子被离子半径更大的离子取代之后，晶格常数并未因更大离子半径的取代离子而增大，计算结果反映出 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数反常的小于立方的 BaNbO_3 的晶格常数，见图 5.1。可能由于 SC 方法引入对称性，对称性从立方下降至正交而导致氧八面体出现形变，使晶格常数出现小于立方 BaNbO_3 的情况。如果将晶格常数平均后则可以看出：随着掺入的离子半径减小，晶格常数在增大。这个计算结果与六方有序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 得到的结果一样。从能量角度而言， $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 单晶胞总能量高于 BaNbO_3 单晶胞总能量， $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 单晶胞总能量却高于 BaNbO_3 ，见图 5.3。晶格常数和单晶胞总能量的结果自洽，但是与我们所简单认识到的 B 位取代离子半径越大，晶格常数越大的常规认知不一样，需要进一步计算电子结构相关的性质以供分析。参考数据只有 Material Project 数据库立方相的 BaNbO_3 进行计算的结果，计算误差公式使用式(4.1)，误差结果如下表 5.2 所示。研究者采用投影缀加平面波(Projector-Augmented Wave, PAW)的基组和 GGA 交换关联泛函，将截断能选在 520 eV 并根据模型的不同将 k 点取样精度设置在 10 个点。计算结果相对误差较小，说明本研究中采用的几何优化参数设置较为合理。

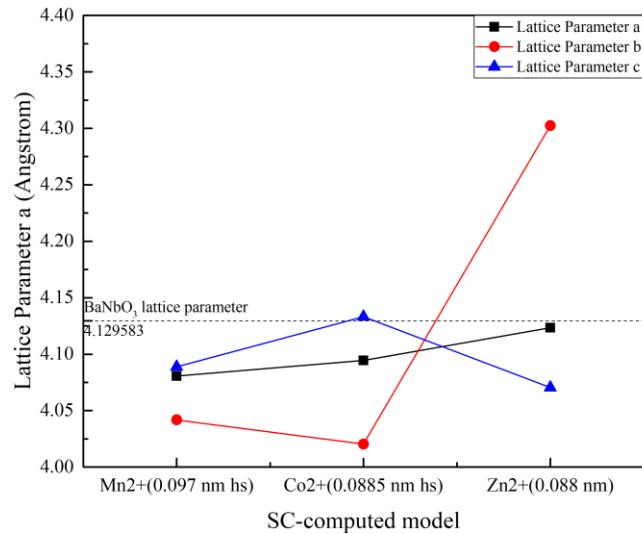
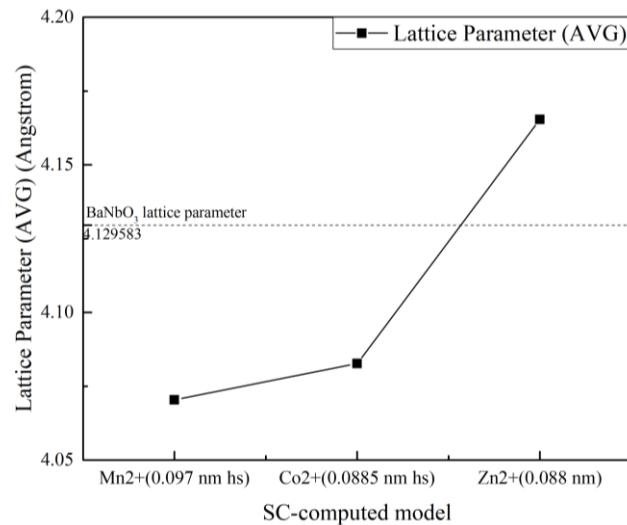
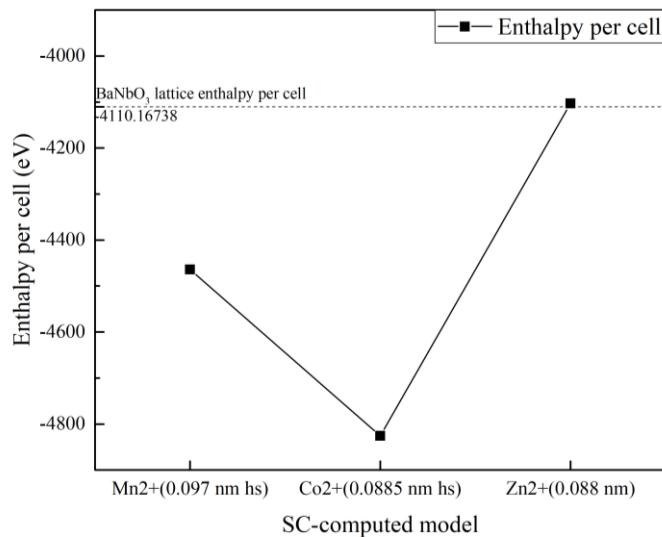
图 5.1 SC 方法建模 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数（虚线为 BaNbO_3 参比值）图 5.2 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数平均值图 5.3 SC 方法建模 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的单晶胞总能量（虚线为 BaNbO_3 参比值）

表 5.1 SC 方法建模 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数和单晶胞总能量

组分	空间群	a/Å	b/Å	c/Å	单晶胞总能量/eV
BaNbO_3	$Pm\bar{3}m$	4.129583	4.129583	4.129583	-4110.16738
$\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$Pmm2$	4.080575	4.041732	4.088887	-4464.043489
$\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$Pmm2$	4.094524	4.020363	4.133217	-4825.792178
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$Pmm2$	4.123377	4.302392	4.070396	-4102.886989

表 5.2 计算结果误差分析

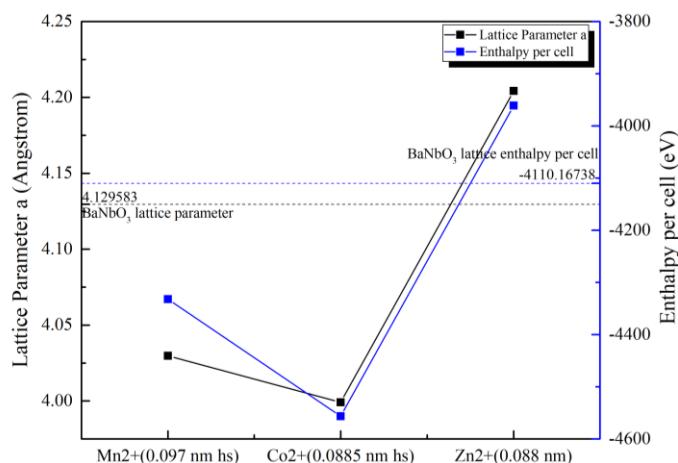
组分	SC 法建模	空间群	a/Å	Error (%)
BaNbO_3 [59]	$2 \times 2 \times 2$	$Pm\bar{3}m$	4.154373	0.597

5.1.2 VCA 方法几何优化计算结果与分析

对 VCA 方法几何优化后的晶格常数以及单晶胞总能量的计算值列于表 5.3。通过使用 VCA 方法计算得出的来的立方相晶格常数除了 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 之外均要小于立方 BaNbO_3 的晶格常数，发生取代的原子的离子半径均大于 Nb 离子半径；而且氧八面体中心的阳离子被离子半径更大的离子取代之后，体系的能量存在低于立方 BaNbO_3 的情况，能量的计算结果与 SC 方法中得到的结果呈现出同样的规律图 5.4 所示。

表 5.3 VCA 方法建模 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数与单晶胞总能量

组分	空间群	a/Å	单晶胞总能量/eV
$\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$Pm\bar{3}m$	4.029722	-4204.21200
$\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$Pm\bar{3}m$	3.999177	-4556.43177
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$Pm\bar{3}m$	4.204212	-3961.25191

图 5.4 VCA 方法建模 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数与单晶胞总能量（与立方 BaNbO_3 计算结果对比）

5.1.3 SC 方法与 VCA 方法结果对比

几何优化结果并与我们预期的结果并不相同，但是 SC 方法和 VCA 方法的计算结果呈现出同样的规律： $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数和单晶胞总能量均小于立方 BaNbO_3 ，而 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的部分晶格常数和单晶胞总能量大于 BaNbO_3 。从几何优化步骤不能够通过对比直接得出 SC 方法和 VCA 方法哪一中方法更能够反映真实情况。

对于两种建模方式对电子结构计算误差的原因我们也可以做出如下推测：SC 方法由于自身建模方法的原因，取代原子就会改变结构的对称性，空间群也随之发生变化，以至对电子结构的计算也产生影响。晶格具有对称性，因而晶体中电子的运动状态也会具有对称性，所以由对称性得出的一组对应等效位置的电子波函数应具有相同的本征值，即具有相同的能量。当体系对称性降低的时候，等效位点减少并且电子的能量简并解除，反映到电子结构中的结果是能带结构 E-k 色散关系和态密度分布发生变化等^[60]。VCA 方法虽然可以很好的消除 SC 法的有序性带来的影响，但是生成的混合原子赝势不能够很真实的反映出发生取代位置原子的电子之间的相互作用。特别是非同族的原子，它们的电子结构不一样，本身电子波函数就受到不同的离子实势场影响，而简单的采用加权的方法而在电子结构的计算精确度和真实性可能会受到负面影响。

5.2 晶格结构对电子结构的影响

5.2.1 SC 方法电子结构计算计算结果与分析

一、 BaNbO_3 的电子结构

BaNbO_3 的能带结构如图 5.5 所示, 由于设置自旋态为高的原因使上下自旋轨道费米能级所处的能量并不相同。上自旋电子轨道没有穿过费米能级 $E_{\text{f spin-up}} = 0 \text{ eV}$ 而下自旋电子轨道穿过了费米能级 $E_{\text{f spin-down}} = 0.718 \text{ eV}$ 。而呈现出金属性。联系图 5.6 可以得出, 穿过费米能级的上下自旋轨道的各三条能带是 Nb-4d 轨道在氧八面体晶体场作用下分裂出来。在 $-10 \sim -5 \text{ eV}$ 能量区间内主要分布着 O-2p 轨道和少部分 Nb-4d 轨道, 在 $-3 \sim -7.5 \text{ eV}$ 能量区间内存在着大部分的 Nb-4d 轨道。而且 Nb-4d 轨道出现了能级分裂的情况, 这是由于 Nb-4d 轨道在氧八面体晶体场作用下出现了能级简并解除的情况。在费米能级以上 5 eV 的能量范围内还存在着 Ba-5d 轨道。从图 5.7 Nb-4d 轨道 PDOS 积分中我们也可以看出 Nb-4d 轨道电子在费米能级出有较多态密度分布, 说明了立方 BaNbO_3 具有金属性。

根据以上已知的电子结构信息分析推测电子在带间跃迁行为。由宇称条件松动的选择定则条件可以大致推出电子跃迁发生在 BaNbO_3 发生光吸收跃迁可能发生在 Nb-4d 轨道的 d-d 跃迁所需要约 5 eV 左右 (从 $-7.5 \sim -5 \text{ eV}$ 的 4d 轨道跃迁至费米能级以下 $E = -2.90 \text{ eV}$ 的 4d 轨道) 或者会发生 Nb-O 键 d-p 轨道的跃迁, 跃迁所需要吸收的能量约为 $E = -2.90 \text{ eV} - (-5.4316) \text{ eV} \approx 2.53 \text{ eV}$ 的光子。所以由式(2.58)可以推测出 BaNbO_3 的吸收光谱可能存在位于 2.53 eV 左右的吸收边。

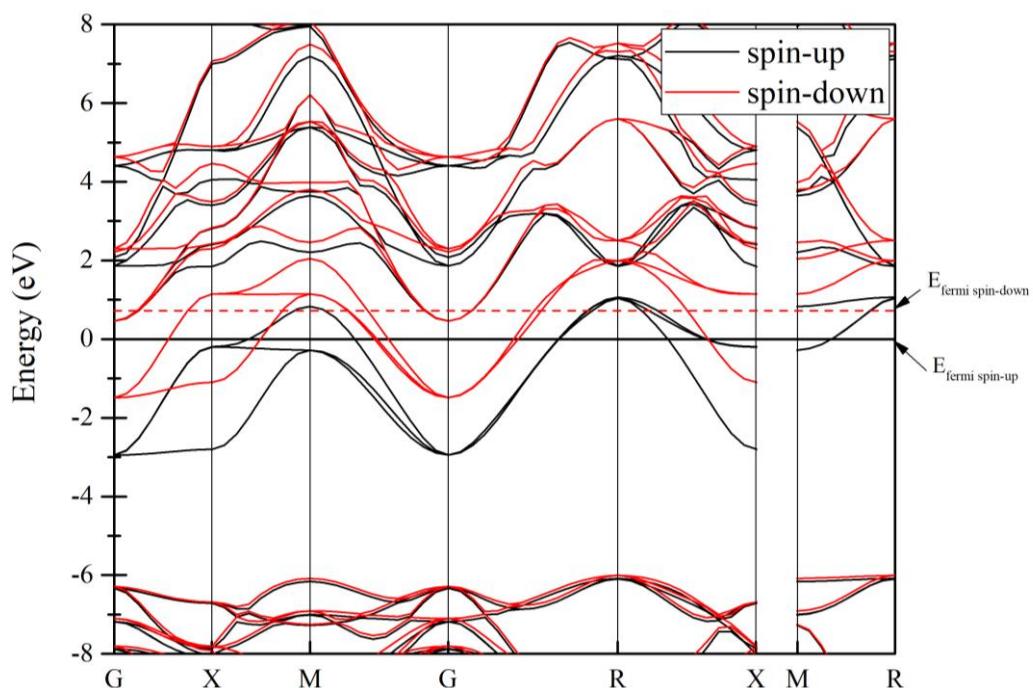


图 5.5 BaNbO_3 的能带结构图(GGA-PBE non spin-polarized)

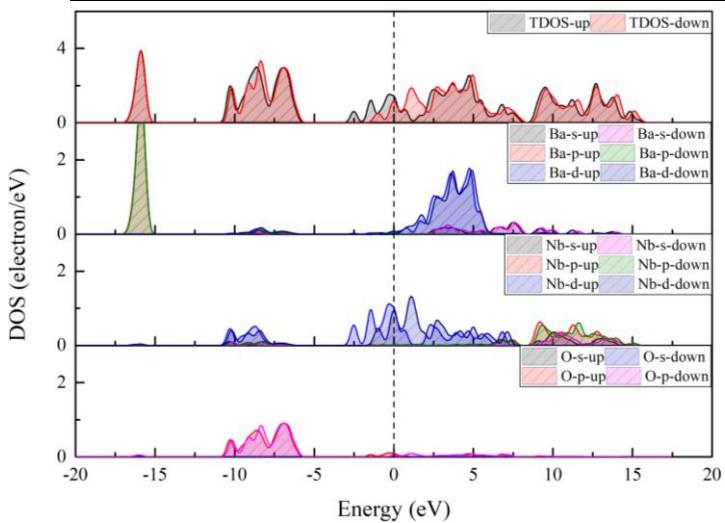
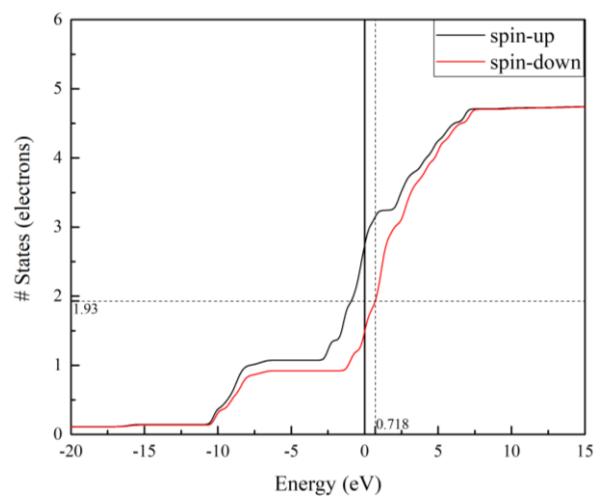
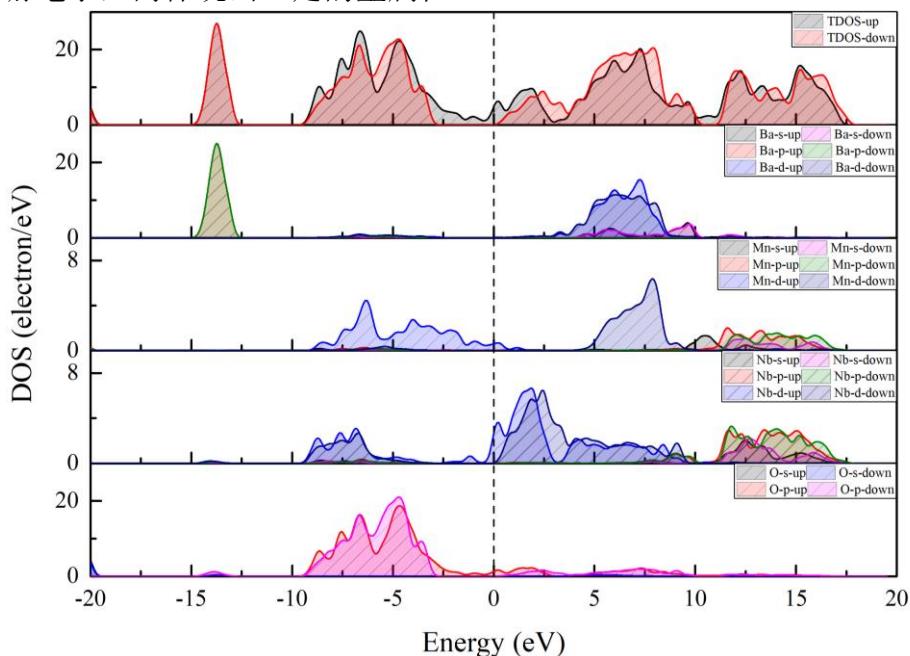
图 5.6 BaNbO_3 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

图 5.7 Nb-4d 轨道 PDOS 积分

二、 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的电子结构

根据图 5.8 分析 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的电子结构。由于设置自旋态为高的原因使上下自旋轨道费米能级所处的能量并不相同。上自旋电子费米能级 $E_{\text{f spin-up}} = 0 \text{ eV}$ 而下自旋电子费米能级 $E_{\text{f spin-down}} = 2.29 \text{ eV}$ 。上下自旋电子轨道跨过了费米能级，所以推测 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 具有金属性。在 $-10 \sim 10 \text{ eV}$ 能量区间内主要分布着 Ba-5d 轨道，Mn-3d 轨道，Nb-3d 轨道和 O-2p 轨道。其中，O-2p 轨道集中分布在 $-10 \sim -2.5 \text{ eV}$ 能量区间，Ba-5d 轨道集中分布在 $2.5 \sim 8 \text{ eV}$ 能量区间。Mn-3d 轨道由于自旋设置为高自旋态，上下自旋轨道出现了分裂的情况。从图 5.9 中也可以得出相同的结论：上自旋轨道充满而能量较低而稳定，下自旋轨道未占据全空而能量较高。从图 5.10 中我们可以得出 Nb-4d 轨道在氧八面体晶体场的作用下出现了能级分裂的情况，且 4d 轨道电子的态密度分布跨过费米能级使 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 材料中存在巡游电子，而体现出一定的金属性。

图 5.8 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

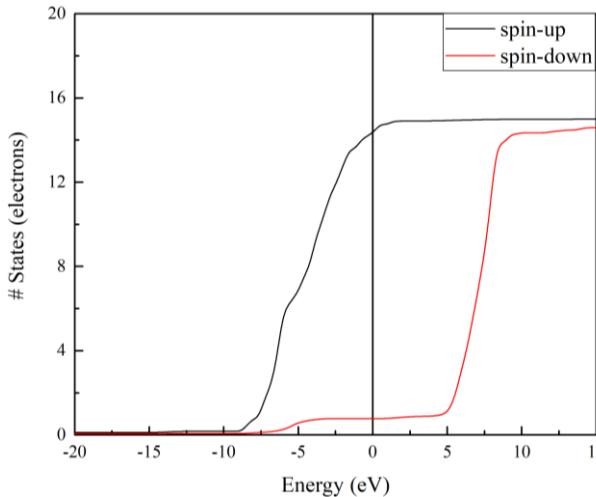


图 5.9 Mn-3d 轨道 PDOS 积分

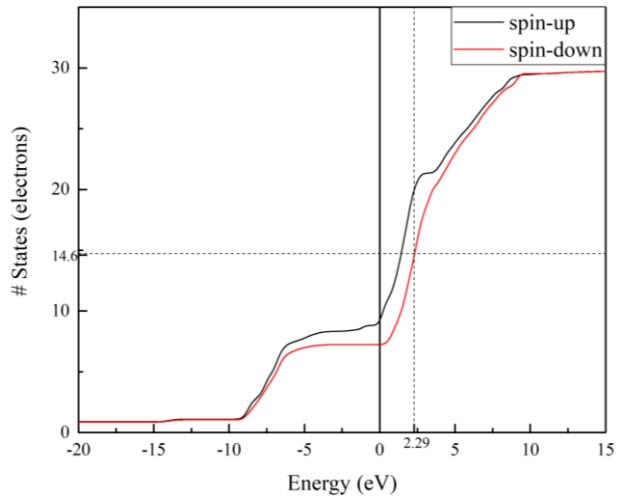


图 5.10 Nb-4d 轨道 PDOS 积分

根据电子结构信息分析推测电子在带间跃迁行为。 Nb-4d 轨道可能存在 d-d 跃迁，来自于 Nb-4d 向费米能级附近的 Nb-4d 轨道跃迁，至少需吸收 6 eV 能量的光，需要吸收紫外光才能使 d 轨道的电子跃迁。也可能发生 Mn-3d 轨道跃迁需吸收约 5 eV 左右能量的光子，由于此跃迁方式需要从电子全满的 3d 上自旋轨道跃迁至下自旋轨道，发生了自旋翻转，跃迁概率不会很高。此外，电子跃迁可能发生在从 O-2p 轨道 (-2.5 eV 以下) 跃迁至 Nb-4d 轨道，所吸收光的能量约 2.5 eV 左右。由式(2.58)推测 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的吸收光谱 0 ~ 5 eV 能量范围内，吸收边可能在 2.5 eV 附近 (O-2p 至 Nb-4d 轨道的跃迁)。

三、 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的电子结构

根据图 5.11 分析 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的电子结构。由于设置自旋态为高的原因使上下自旋轨道费米能级所处的能量并不相同。上自旋电子费米能级 $E_{f \text{ spin-up}} = 0 \text{ eV}$ 而下自旋电子费米能级 $E_{f \text{ spin-down}} = 1.06 \text{ eV}$ 。上自旋电子轨道的态密度分布没有跨过费米能级，而下自旋电子轨道的态密度分布跨过了费米能级，所以推测 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 具有半金属性。在 -10 ~ 10 eV 能量区间内主要分布着 Ba-5d 轨道，Co-3d 轨道，Nb-3d 轨道和 O-2p 轨道。其中，O-2p 轨道集中分布在 -10 ~ -2.5 eV 能量区间，Ba-5d 轨道集中分布在 3 ~ 8 eV 能量区间。Co-3d 轨道由于自旋设置为高自旋态，上下自旋轨道出现了分裂的情况。从图 5.12 上自旋轨道充满而能量较低而稳定，下自旋轨道部分占据而分裂呈两个部分，分别再费米能级两边。从图 5.13 中我们可以得出 Nb-4d 轨道在氧八面体晶体场的作用下出现了能级分裂的情况，而且 4d 轨道电子的态密度分布跨过费米能级使 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 材料中存在巡游电子。

根据电子结构信息分析推测电子在带间跃迁行为。 Nb-4d 轨道可能存在 d-d 跃迁，来自于 Nb-4d 向费米能级附近的跃迁，至少需吸收 6 eV 能量的光，需要吸收紫外光才能使 d 轨道的电子跃迁。也可能发生 Co-3d 下自旋轨道的电子跃迁，需吸收约 2.5 eV 左右能量的光子。此外，电子跃迁可能发生在从 O-2p 轨道 (-2.5 eV 以下) 跃迁至 Nb-4d 轨道，所吸收光的能量约 2.5 eV 左右。由(2.58)推测 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的吸收光谱 0 ~ 5 eV 能量范围内，吸收边可能出现在 2.5 eV 附近 (Co-3d 下自旋轨道跃迁或 O-2p 至 Nb-4d 轨道的跃迁)。

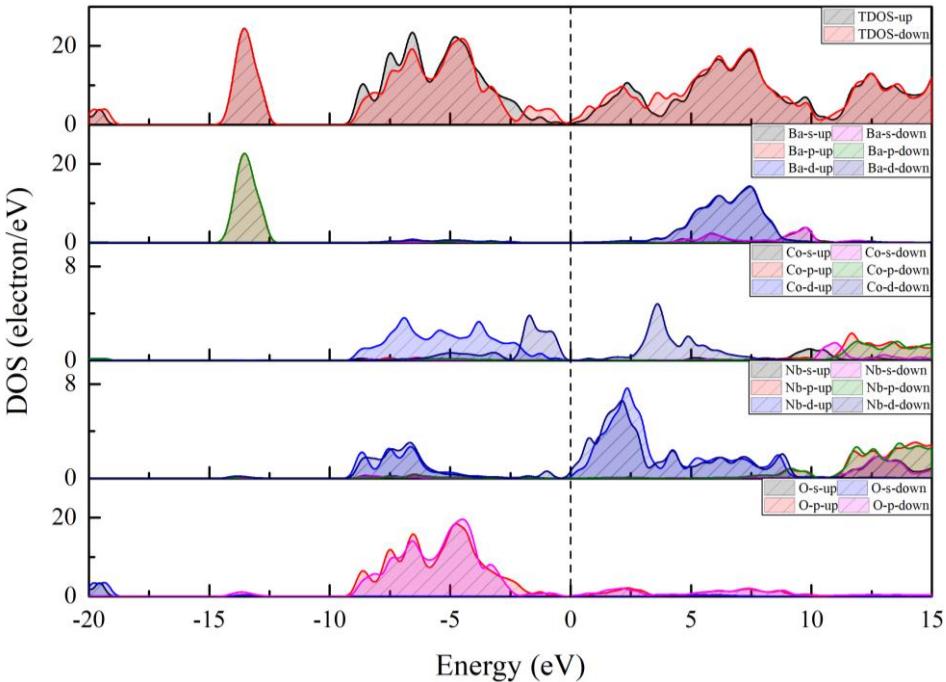
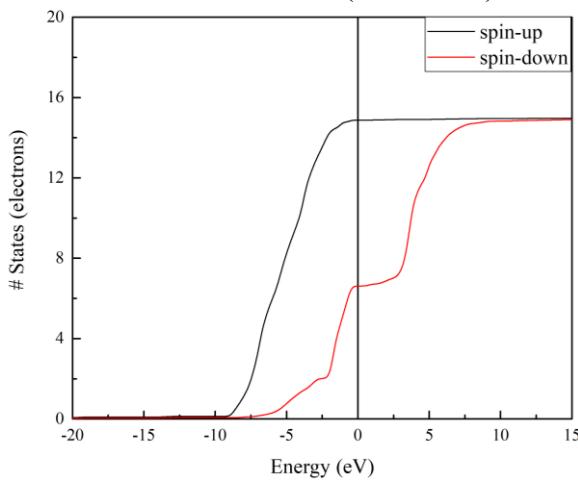
图 5.11 Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

图 5.12 Co-3d 轨道 PDOS 积分

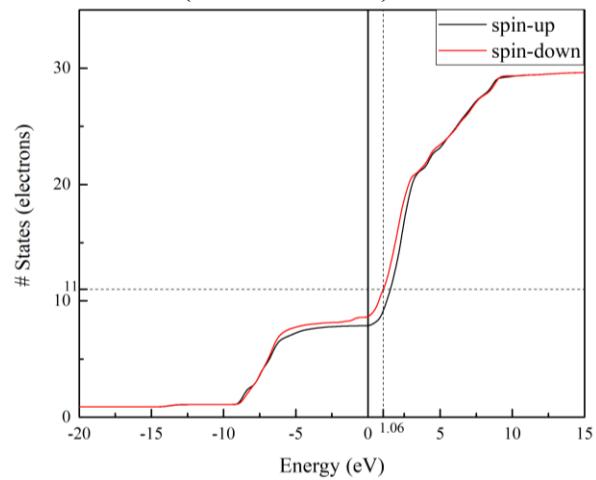


图 5.13 Nb-4d 轨道 PDOS 积分

四、Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的电子结构

与六方有序的 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的态密度类似，如图 5.22 所示：上自旋电子费米能级 $E_{f\text{ spin-up}} = 0 \text{ eV}$ 而下自旋电子费米能级 $E_{f\text{ spin-down}} = 0.474 \text{ eV}$ 。上下自旋电子轨道的态密度分布跨过了费米能级，所以推测 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 具有金属性。所以我们可以推测 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 可能具有金属性。相比于 $\text{B}^{2+} = \text{Mn}$ 的模型，Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 中越过费米能级的态密度较少，可能金属性不如前者。 $-10 \sim -5 \text{ eV}$ 能量区间中分布着密集的能带，主要分布着 Zn-3d 以及少数的 O-2p, Nb-4d 轨道。Zn-3d 的轨道的电子全满能量稳定，在氧八面体晶体场作用下能级分裂情况不明显，如图 5.15 所示。而 Nb-4d 轨道则分布在 $-10 \sim -7.5 \text{ eV}$ 和 $-2.5 \sim 10 \text{ eV}$ 两个能量区间中，这表明了 Nb-4d 轨道电子半充满而受到氧八面体晶体场作用而出现了能级分裂的情况，如图 5.16 所示。

根据电子结构信息分析推测电子在带间跃迁行为。Nb-4d 轨道可能存在 d-d 跃迁，来自于 Nb-4d 向费米能级附近的跃迁，至少需吸收 5 eV 能量的光，需要吸收紫外光才能使 d 轨道的电子跃迁。电子跃迁也可能发生在从 O-2p 轨道跃迁至 Nb-4d 轨道，所需要的能量约 4 eV 左右。由(2.58)推测 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的吸收光谱 0 ~ 5 eV 能量范围内，吸收边可能存在 4 eV 附近（O-2p 至 Nb-4d 轨道的跃迁）。

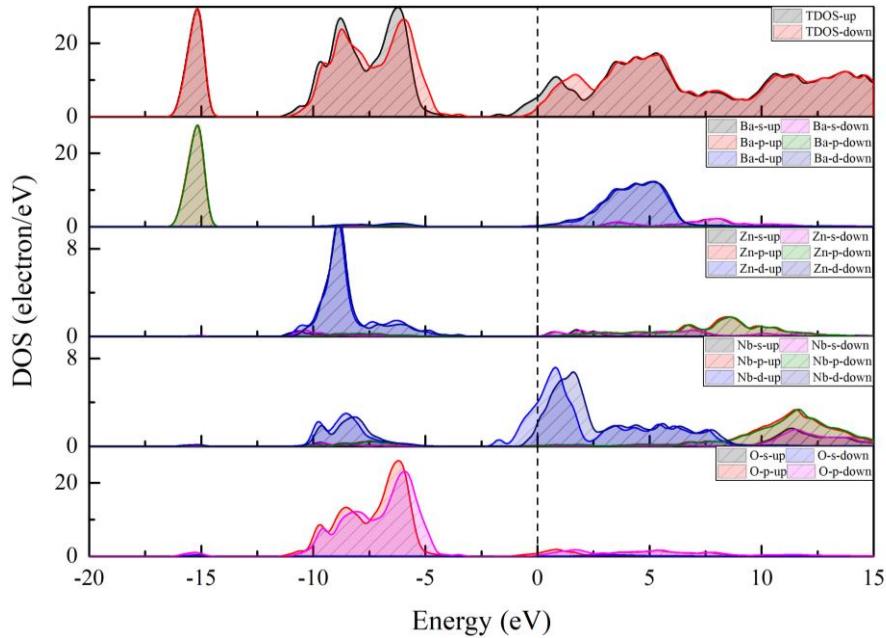


图 5.14 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

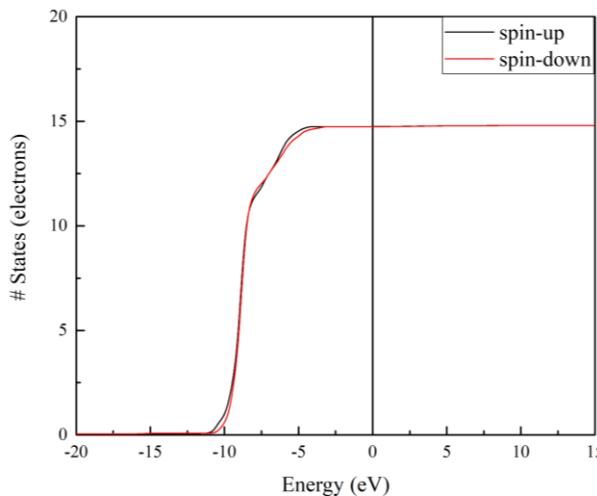


图 5.15 Zn-3d 轨道 PDOS 积分

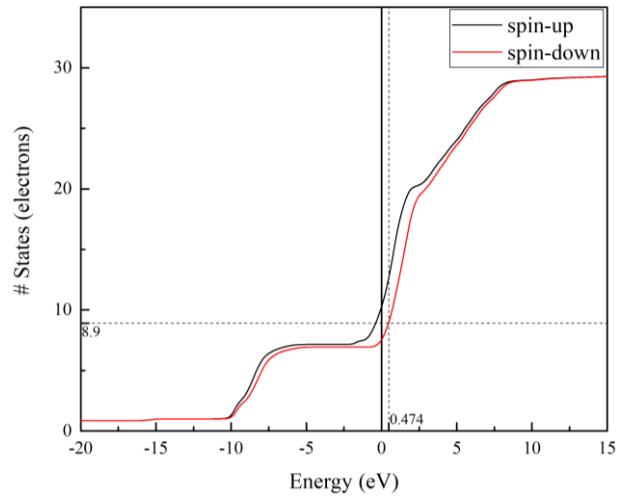


图 5.16 Nb-4d 轨道 PDOS 积分

5.2.2 VCA 方法电子结构计算计算结果与分析

一、 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的电子结构

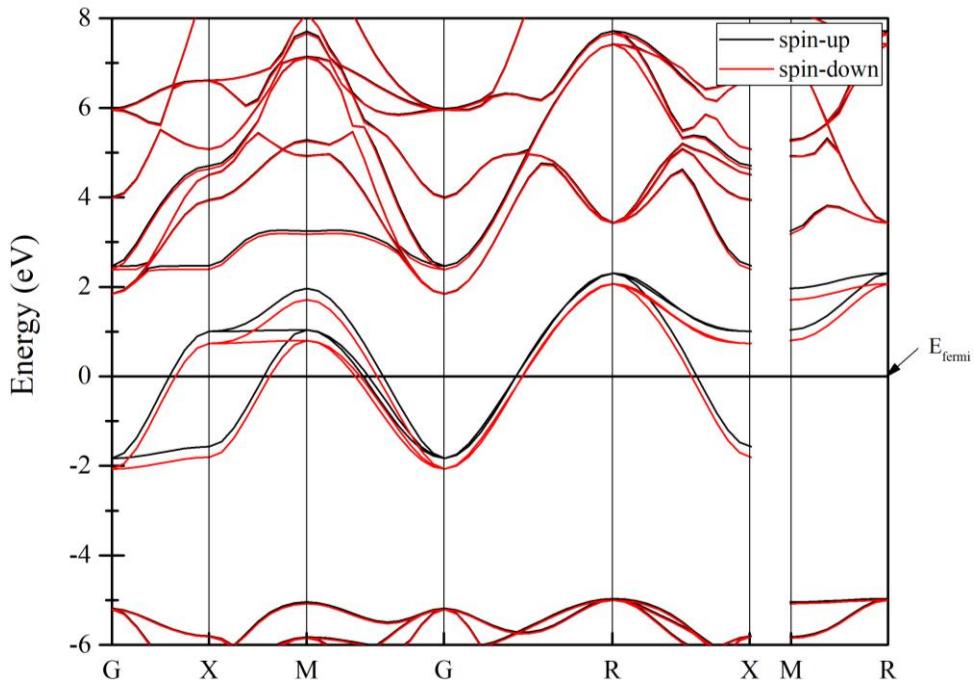


图 5.17 VCA 方法 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的能带结构图(HSE06 spin-polarized)

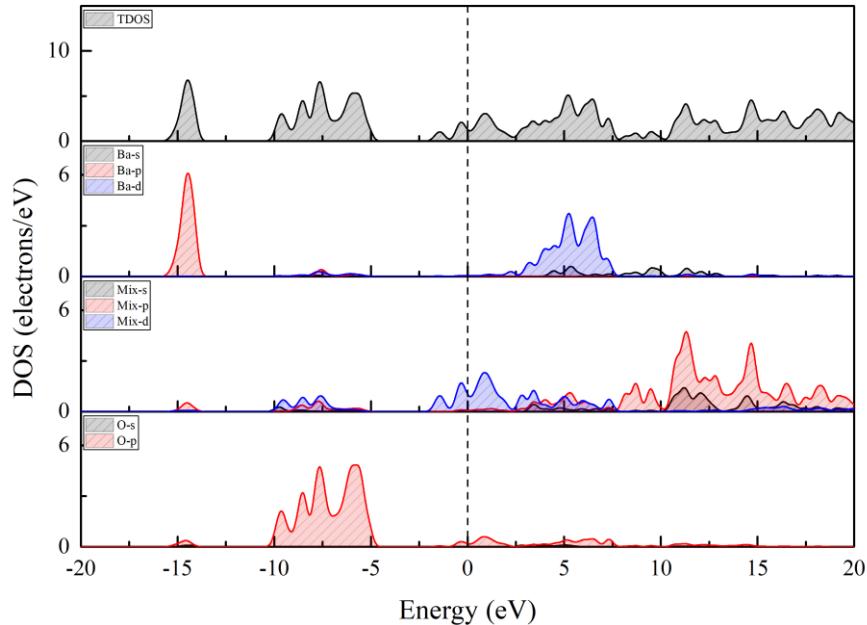


图 5.18 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

从图 5.17 中可得出 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的上下自旋电子轨道均越过费米能级，呈现出金属性。从图 5.18 中我们可以得出在 $-10 \sim 10$ eV 的能量区间内主要分布着 Ba-5d 轨道和 O-2p 轨道以及混合原子的 p 轨道和 d 轨道，可以看出混合原子的 d 轨道跨过了费米能级，而使立方无序 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 具有金属性。

二、 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的电子结构

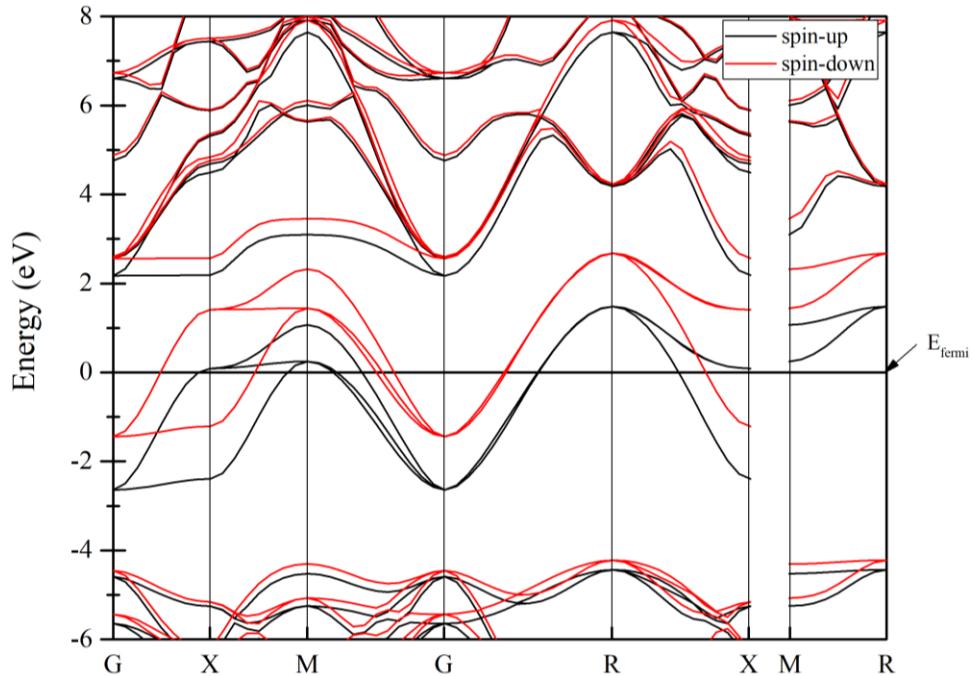


图 5.19 VCA 方法 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的能带结构图(HSE06 spin-polarized)

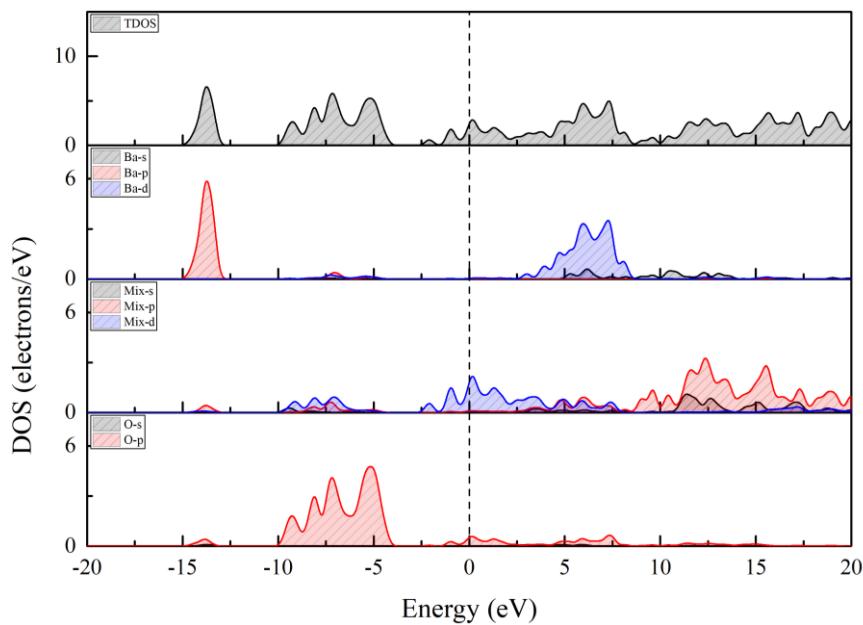


图 5.20 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

从图 5.19 可得出 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的上下自旋电子轨道均越过费米能级，呈现出金属性。从图 5.20 中我们可以得出在 $-10 \sim 10$ eV 的能量区间内主要分布着 Ba-5d 轨道和 O-2p 轨道以及混合原子的 p 轨道和 d 轨道，可以看出混合原子的 d 轨道跨过了费米能级，而使立方无序 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 具有金属性。

三、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的电子结构

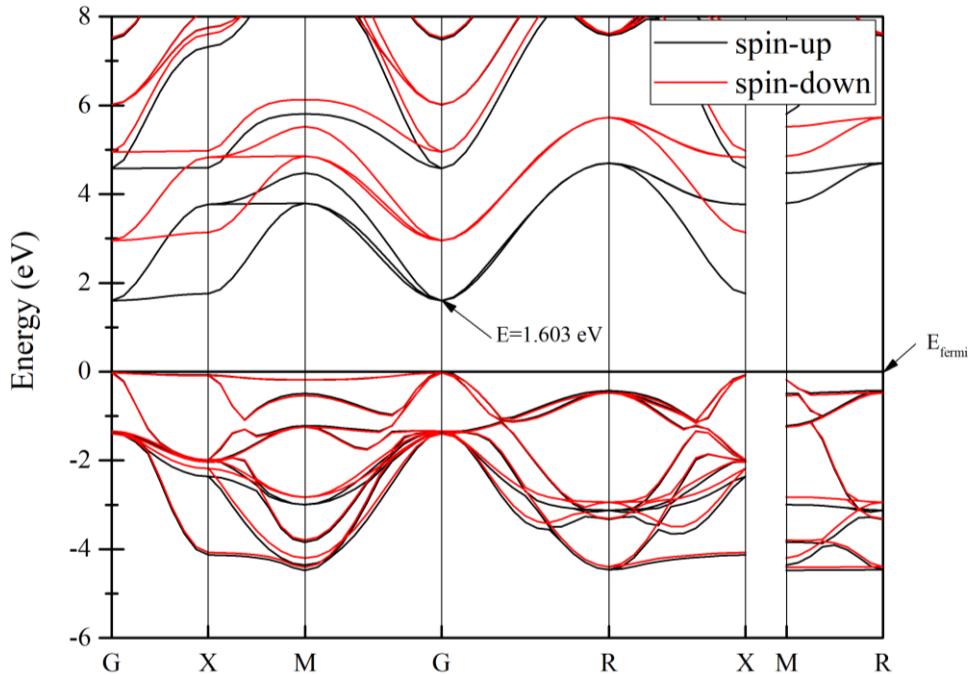


图 5.21 VCA 方法 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的能带结构图(HSE06 spin-polarized)

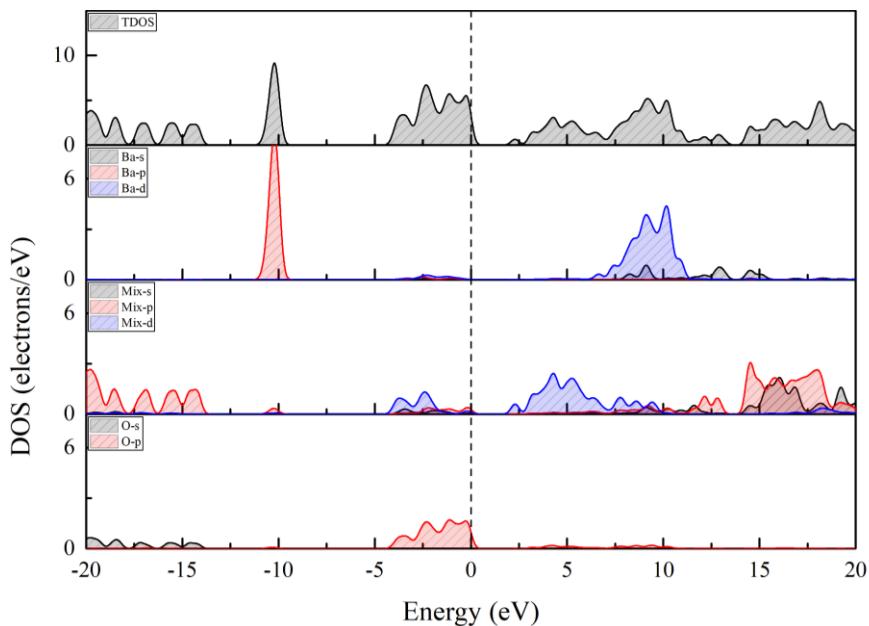


图 5.22 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

从图 5.21 可得出 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的价带顶在高对称点 G 处，导带底在高对称点 G 处 ($E = 1.603 \text{ eV}$)，认为其属于直接带隙半导体，带隙为 $E = 1.603 \text{ eV}$ 。

从图 5.22 中我们可以得出在 $-5 \sim 10 \text{ eV}$ 的能量区间内主要分布着 Ba-5d 轨道和 O-2p 轨道以及混合原子的 p 轨道和 d 轨道，可以看出混合原子的 d 轨道出现了在氧八面体晶体场作用下能级分裂的情况。

5.2.3 SC 方法与 VCA 方法结果对比

表 5.4 不同 B' 原子的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 在 SC 法和 VCA 方法计算的带隙值 (* 表示数据并非从能带结构中得出，而是从态密度的计算结果中得出)

	$\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
SC 法 E_g (eV)	0*	0*	0*
VCA 法 E_g (eV)	0	0	1.603

如表 5.4 所示，总结了不同 B' 位原子取代的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 在 SC 法和 VCA 方法计算的带隙值。根据 4.2.3 节中的分析，费米能级附近的态密度来自于 Nb-4d 轨道提供的巡游电子。电子多半发生在 O-2p 轨道至 Nb-4d 轨道的跃迁，而 B' 和 Nb 的 d 轨道能级分裂程度进一步增大，而需要吸收更高能量的光子才能发生跃迁。此外，由于计算结果多半呈现出金属性，所以我们可以推测材料可能具有金属色泽。在 5.1.3 节中讨论 SC 方法由于建模使得对称性降低的原因，对能带结构计算存在影响，所以电子结构的计算结果存在一定的误差。对比第 4 章中的六方有序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的电子结构，可以得出对称性从六方相上升到更高的立方相时，体系的光学带隙减小。但是由于晶格模型的对称性在引入取代原子几何优化之后降低了，所以我们会做出相反的推测：当体系对称性降低的时候，等效位点减少并且电子的能量简并解除，因此电子能带结构中的光学带隙会减小。

而 VCA 方法则是依靠原子赝势加权的原理，混合原子无法使用独立原子轨道处理来自于 Nb 的巡游电子。联系图 5.18、图 5.20 以及图 5.22 我们不难分析出：因为赝势加权的原因，Nb-4d 的巡游电子贡献的混合原子 4d 轨道所处的能量范围正好在费米能级附近，导致 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 呈金属性，而 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的混合原子 d 轨道的态密度高过费米能级而具有半导体性质。这个能带结构计算误差正是由于 VCA 方法的采用的赝势加权的理论所限：混合原子并不能很好的体现不同族元素的电子结构对计算结果的影响，使得计算结果并非能够反映出真实的材料物性。所以与 VCA 方法相比，SC 方法虽会引入误差，但更能够反映反映材料真实的物性。

5.3 电子结构对光学性能的影响

5.3.1 SC 方法光学性质计算结果与分析

一、 BaNbO_3 的光学性能

图 6.17 为 BaNbO_3 的复介电系数谱，虚部反映了材料中固有电子跃迁的相关性质。联系图 6.4 可以得出 A 峰(0.47 eV)对应着 Nb-4d 轨道能级的跃迁；B 峰(3.02 eV)和 C 峰(4.61 eV)对应着费米能级以下 O-2p 轨道向未占据的 Nb-4d 轨道跃迁；D 峰(9.85 eV)和 E 峰(11.2 eV)对应着 Nb-4d 向未占据的 p 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\varepsilon_{st} = 6.75$ ；光频介电系数 $\varepsilon_{\infty} = 0.93$ 。

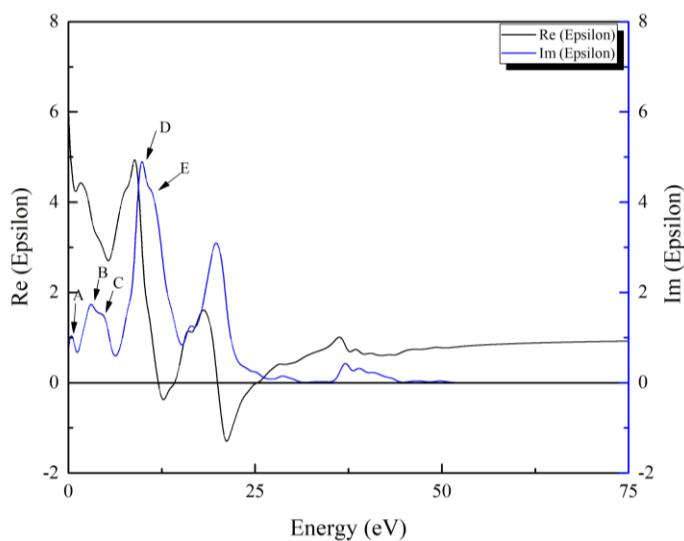


图 5.23 BaNbO_3 复介电系数谱

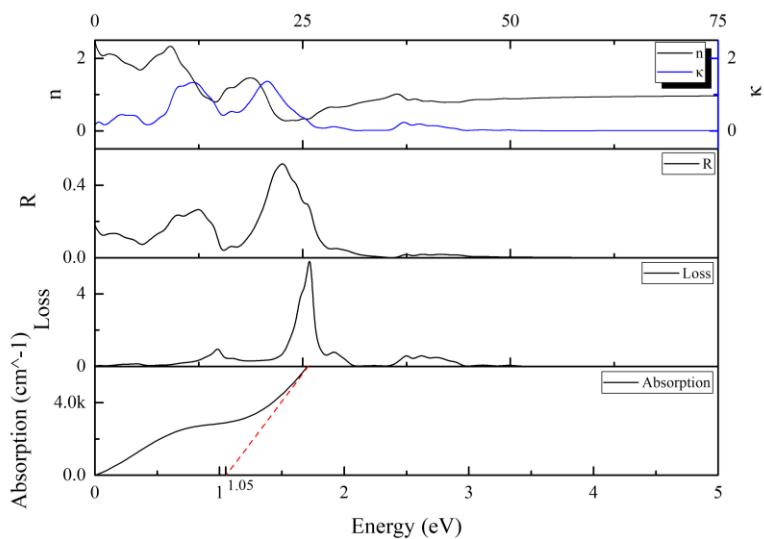


图 5.24 BaNbO_3 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 $0 \sim 5 \text{ eV}$ ）

从图 6.18 可以得出在 0 ~ 5 eV 区间内折射系数从 2.6 开始下降，在 1.04 eV 开始回升直至 1.72 eV 处折射率局域最大值达 2.11，在 5 eV 的时候则下降至 1.72。反射率在 0 ~ 5 eV 内则从 0.199 下降，在 1.04 eV 时开始回升至 2.27 eV 处折射率局域最大值达 1.34，在 5 eV 下降至 0.898。能量损失谱中全谱范围内均有能量损失(Loss>0.01)，在 E=14.8 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 E=25.8 eV, 28.9 eV 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 0 ~ 5 eV 内存在两个吸收边：从 0 eV 开始就存在吸收的情况，第二个吸收边在 1.05 eV 的位置，与从能带结构判断跃迁行为结果有较大差距。误差产生的原因可能来自于 CASTEP 计算电子跃迁是按照直接跃迁的方式计算介电系数虚部从而导致光学性能参数计算出现误差。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 5.25 所示。可以发现由式(2.4)计算得出吸收边所处的能量非常低，这可能是来源于 BaNbO₃ 材料本身所具有较强金属性，（强于 4.2.3 节和 4.3.3 节中我们所讨论的六方有序的 Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃，因为其只能得出 Nb-4d 的态密度少许跨过费米能级约 0.5 eV，而 BaNbO₃ 的 Nb-4d 态密度在 -2.5 eV ~ 2 eV 的能量区间内均有分布。费米面附近有相当高的电子状态数。）而对于金属性质材料由于缺乏实验数据无法导入 Drude 等离子频率，修正光学性质导致出现一定程度的误差。

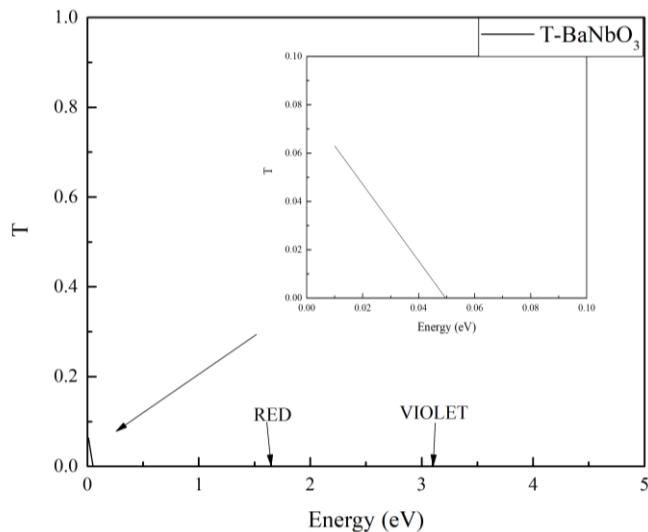


图 5.25 BaNbO₃ 透过率

以反射率为例，来简单讨论金属性所可能带来的误差：在 2.3.1 节中，我们提到了材料中固有振子的频率 ω_j ，假设材料具有金属性存在自由电子，令 $\omega_j \rightarrow \infty$ （忽略式(2.30)中的 ω_0 ），将式(2.35)改写为：

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi - \frac{e^2 N}{m_e \varepsilon_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (5.1)$$

令 $\omega_p = \left(\frac{e^2 N}{m_e \varepsilon_0} \right)^{1/2}$ ， ω_p 被称为等离子频率。

在忽略阻尼系数 γ 的情况下，将式(5.1)带入式(2.26)并制图可以得出金属反射性，可以在一定能量范围内的入射光反射，如 a)所示。我们可以看出具有金属性的材料可以具有相当高的反射性，而不产生吸收和透过的现象。少数过渡金属的 d 轨道态密度集中在费米能级以下 2 eV 左右的能量区间内，例如金属铜，3d 轨道电子跃迁至费米面附近的 4s 轨道能带所需吸收光的能量在 2 eV 左右，这个能量远小于 Drude 等离子振子的能量 $\hbar\omega_p$ ，而吸收的能量正好在可见光的范围。铜也因为吸收掉了可见光中较高能量的光子而反射较低能量的光子而呈现出紫红色，见图 5.26 b)。根据图 5.5 和图 5.6 所描述的 BaNbO₃ 电子结构的信息，以 CASTEP 软件包所使用电子直接跃迁而未设置等离子频率（在 3.4.2 节中已经说明将等离子频率设置为 0 eV）而计算具有金属性的 BaNbO₃ 光学性质，可能与真实的光学性能存在较大差异。

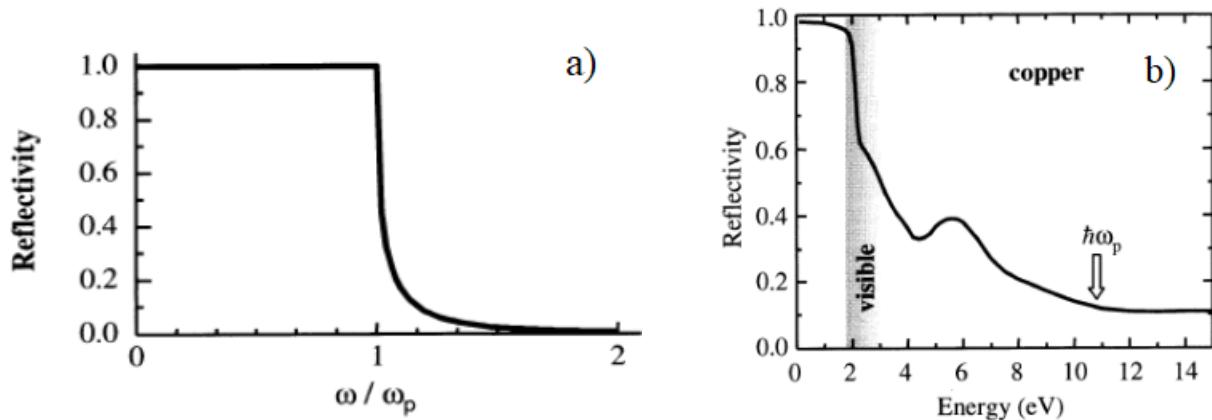


图 5.26 a)无阻尼的自由电子气模型的反射率^[39]和 b) 金属铜反射率实验值^[39]

二、 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性能

图 5.27 为 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的复介电系数谱，虚部反映了材料中固有电子跃迁的相关性质。联系图 5.8 可以得出 A 峰(0.493 eV)对应着费米能级附近 Nb-4d 轨道能级的跃迁；B 峰(6.88 eV)对应着费米能级以下 O-2p 轨道向未占据的 Nb-4d 轨道跃迁；C 峰(10.4 eV)和 D 峰(12.4 eV)对应着 Nb-4d 向未占据的 5p 轨道跃迁；E 峰(20.1 eV)对应着电子从 Ba-5p 轨道向未占据的 5d 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\epsilon_{st} = 28.6$ ；光频介电系数 $\epsilon_\infty = 0.915$ 。

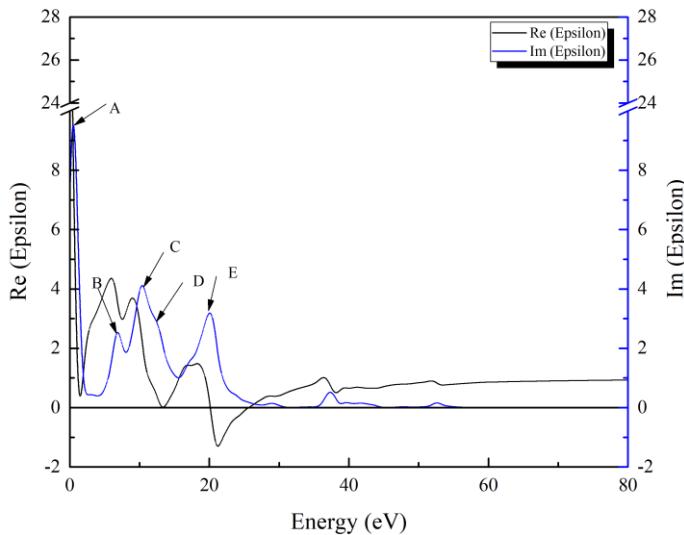


图 5.27 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 复介电系数谱

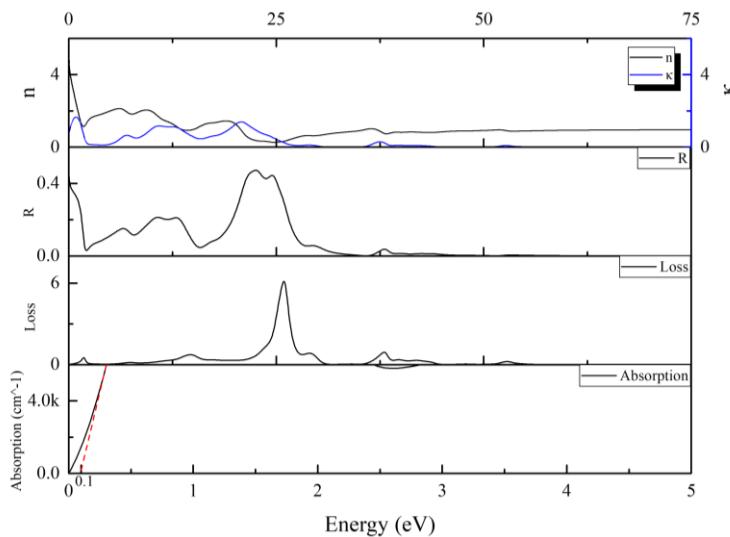


图 5.28 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 0 ~ 5 eV）

可以得出在 0 ~ 5 eV 区间内折射系数从 5.39 开始下降，在 1.83 eV 处折射率局部最小值达 1.13，在 5 eV 的时候则回升至 1.99。反射率在 0 ~ 5 eV 内则从 0.477 开始下降，在 2.1 eV 处折射率局部最小值达 0.0304，在 5 eV 时则回升至 0.112。能量损失谱中全谱范围内均有能量损失($\text{Loss} > 0.01$)，在 $E = 1.83$ eV, 7.52 eV 和 14.7 eV 的能量损失峰对应着外壳层电

子跃迁，而在能量 $E = 25.1 \text{ eV}, 29.1 \text{ eV}$ 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 $0 \sim 5 \text{ eV}$ 内并不存在吸收边，与从能带结构判断跃迁行为结果有较大差距。误差产生的原因可能来自于 CASTEP 计算电子跃迁是按照直接跃迁计算介电系数虚部，从而导致光学性能参数计算出现误差；或者是 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 表现出的金属性导致光学性质计算的误差。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 5.29 所示。同 BaNbO_3 的情况类似，由于计算结果反映出 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 呈现出较强的金属性让光学性质中反射率过高和吸收边所处的能量较低，最后模拟得出的陶瓷薄片并不能在 $0 \sim 5 \text{ eV}$ 的范围内透过光。

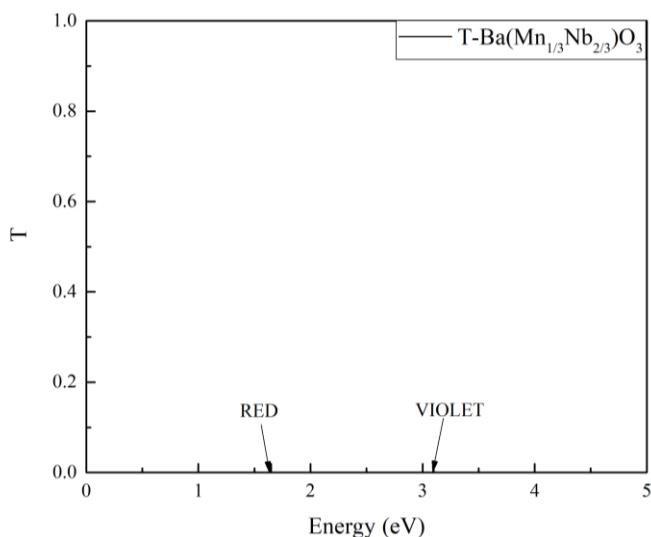


图 5.29 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 透过率 ($0 \sim 5 \text{ eV}$ 能量范围内没有透过)

二、 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性能

图 5.30 为 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的复介电系数谱，虚部反映了材料中固有电子跃迁的相关性质。联系图 5.11 可以得出 A 峰(2.93 eV)对应着费米能级附近 O-2p 向 Nb-4d 轨道的跃迁或者是 Co-3d 轨道能级的跃迁；B 峰(6.72 eV)对应着费米能级以下 Nb-4d 轨道跃迁；C 峰(10.1 eV)和 D 峰(12.6 eV)对应着 Nb-4d 向未占据的 s 或 p 轨道跃迁或者是电子从 Co-3d 轨道向未占据的 s 或 p 轨道跃迁；E 峰(20 eV)对应着电子从 Ba-5p 轨道向未占据的 5d 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\epsilon_{st} = 3.63$ ；光频介电系数 $\epsilon_\infty = 0.972$ 。

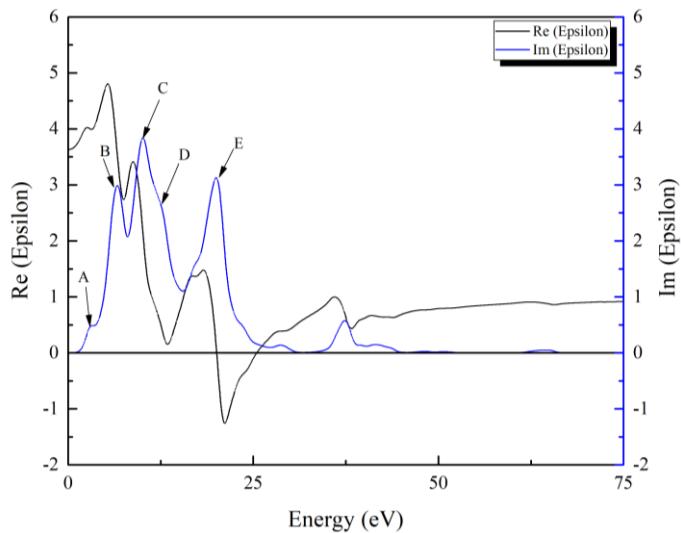


图 5.30 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 复介电系数谱

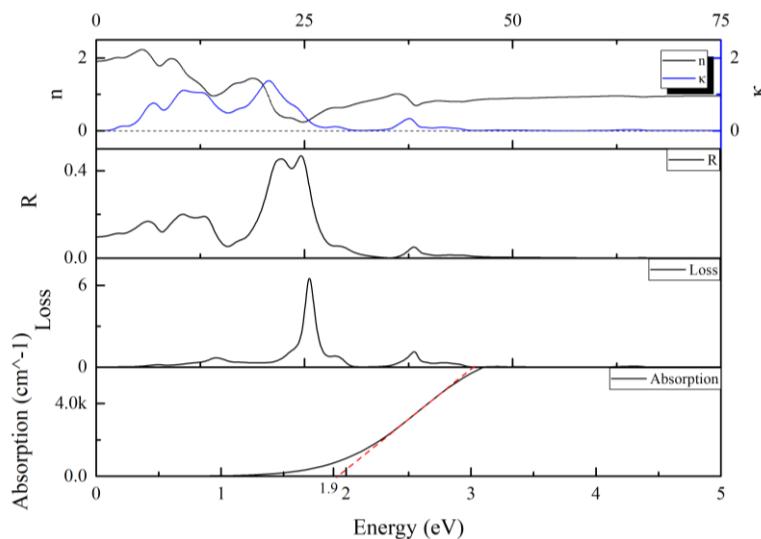


图 5.31 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 0 ~ 5 eV）

图 5.31 可以得出在 0 ~ 5 eV 区间内折射系数从 1.91 开始上升，在 3.18 eV 处折射率局域最小值达 3.18，在 5 eV 的时候则回升至 5.42。反射率在 0 ~ 5 eV 内则从 0.0971 开始上升，在 3.24 eV 处折射率局域最小值达 0.113，在 5 eV 时则回升至 0.144。能量损失谱中在 0 ~ 0.206 eV 能量区间内没有能量损失(Loss>0.01)，在 $E=7.09 \text{ eV}$ 和 14.4 eV 的能量损失峰

对应着外壳层电子跃迁，而在能量 $E=25.6\text{ eV}, 28.8\text{ eV}$ 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 $0\sim 5\text{ eV}$ 内吸收边在 1.9 eV ，与从能带结构判断跃迁行为结果有较大差距。误差产生的原因可能来自于 CASTEP 计算电子跃迁是按照直接跃迁计算介电系数虚部，从而导致光学性能参数计算出现误差；或者是 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 表现出一定的半金属性导致光学性质计算误差。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 5.32 所示。以 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 制备的透明陶瓷理论上在中红外波段($155\sim 413\text{ meV}$)保持较高的透射率($>60\%$)，还具有较高折射率和低反射率的特点，有制作成为红外光学透明陶瓷的潜力。

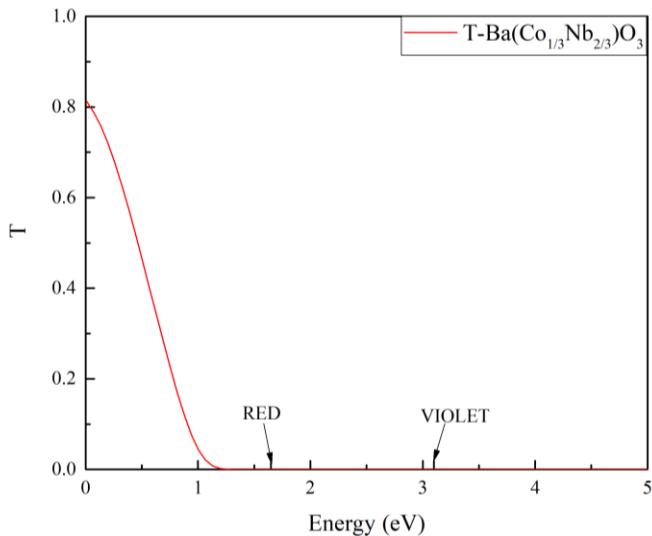


图 5.32 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 透过率

三、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性能

图 5.33 是 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的复介电系数谱，虚部部分反映了电子跃迁的相关性质。联系图 4.12 可以得出的 A 峰(7.19 eV)对应着 O-2p 轨道向 Nb-4d 轨道跃迁；B 峰(7.72eV)对应着电子从 O-2p 轨道向 Nb-4d 轨道跃迁；较为微弱的 C 峰(11.5 eV)和 D 峰(16.6 eV)对应着 Nb-4d 轨道的 d-d 跃迁；E 峰(19.9 eV)对应着 Ba-5p 至未占据的 Ba-5d 轨道的跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\epsilon_{st} = 3.28$ ；光频介电系数 $\epsilon_{\infty} = 0.932$ 。

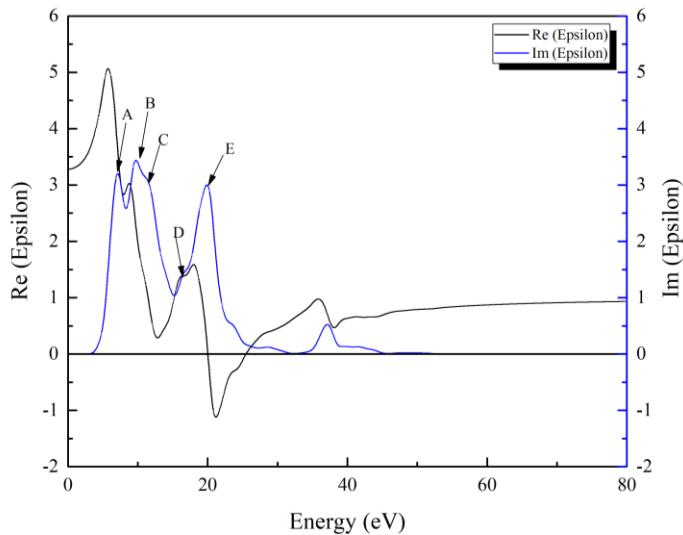


图 5.33 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 复介电系数谱

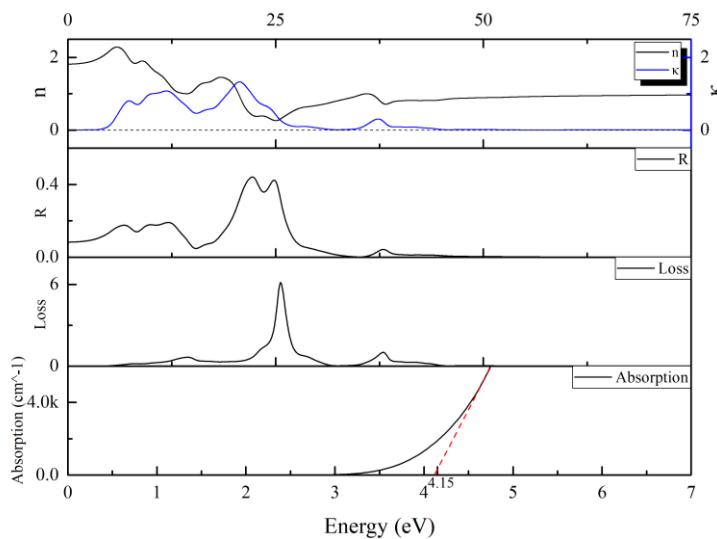


图 5.34 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 0 ~ 7 eV）

从图 5.34 可以得在 0 ~ 5eV 区间内折射系数从 1.81 开始上升，在 5 eV 处升至 2.16，在 5.91 eV 处折射率最大达到 2.28。反射率在 0 ~ 5 eV 内则从 0.0832 上升至 5 eV 时的 0.132。能量损失谱中在 0 ~ 4.36 eV 的能量区间内没有损失(Loss<0.01)，在 E=7.95 eV, 14.4 eV 和 16.8 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 E=25.6 eV, 38.0 eV 的能量

损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 $0 \sim 5$ eV 内存在吸收边在 4.15 eV 附近，与之前在电子结构中预测的结果较为接近。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 5.35 所示。立方无序的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 可以在红外波段和可见光波段中直至青色波段($2.48 \sim 2.52$ eV)都可以保持 60 %以上的透过率，具有较高的折射率和低反射率的特点，有制作成可见光学波段的光学透明陶瓷的潜力。

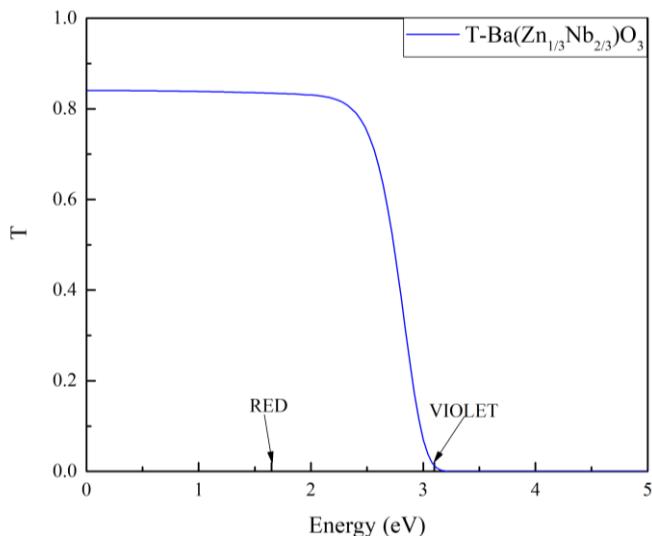


图 5.35 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 透过率

5.4 本章小结

本章节运用了第一性原理的手段通过对立方无序的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 的晶格结构进行了几何优化，分别对其进行了电子结构和光学性质进行了计算，讨论了三者晶格结构，电子结构和光学性能能的差别和联系，讨论了立方无序的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的光学性能，得出了如下结论：

(1) 关于晶格结构：经过几何优化后， $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶格常数和单晶胞总能量均小于立方 BaNbO_3 ，而 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的部分晶格常数和单晶胞总能量大于 BaNbO_3 。如果将晶格常数平均化，结果则呈现出与六方有序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 相同的晶格常数变化规律：晶格常数随着 B' 取代离子半径减小而增大。

(2) 关于电子结构：三者均具有一定程度的金属性，原因是 $\text{Nb}-4\text{d}$ 轨道提供了巡游电子且 4d 轨道的态密度跨过费米面。费米面附近的能带主要由 $\text{B}'-3\text{d}$ 轨道、 $\text{Nb}-4\text{d}$ 轨道和 $\text{O}-2\text{p}$ 轨道组成。 B' 和 Nb 在氧八面体的作用下会出现 d 轨道能级分裂的情况，使得电子的跃迁主要是来自于过渡金属与氧元素成键的 d-p 轨道电子跃迁。相比于六方无序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ，立方无序的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 中 Nb 元素提供巡游电子的能力更强， $\text{B}'-3\text{d}$ 轨道有可占据态的体系才具有较大的带隙。结合第 4 章和第 5 章可以得出： $\text{B}'-3\text{d}$ 轨道组成的能带和 $\text{O}-2\text{p}$ 轨道的能带之间的带隙是光学带隙，从而与光学性质有紧密关联。

(3) 关于光学性质：计算立方无序的钡基复合钙钛矿制备的陶瓷薄片具有较高的折射率以及色散性质。由于电子结构计算结果反映出呈现出一定的金属性，可能呈现出一定的金属反射性。根据陶瓷薄片透明度的模拟结果只有立方无序的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 能透过可见光波段中直至青色波段都可以保持 60% 以上的透过率。规律与六方有序的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 一致：随着过渡金属 d 轨道电子填充程度增大，而使得吸收边位置蓝移，可透过光的最大能量上升。计算得出的相关光学性质见表 5.5 和图 5.36。

(4) 关于误差分析：其一由于 SC 方法建模，由于建立的超晶胞过小无法忽略对称性和周期性，这些使得对电子结构计算步骤中放大了几何优化的误差，使得计算出来的电子结构并非是我们所真正指代的无序立方结构的电子性质。例如：立方晶系的对称性高于六方晶系，六方晶系的对称性高于正交晶系，而引入无序取代之后使得模型对称性从立方下降到正交。所以在电子结构分析中我们做出了相反的推测：当体系对称性降低则光学带隙会减小。其二由于同 4.4 节中 4) 讨论的 CASTEP 中计算光学性质算法的限制，在计算电子结构步骤中的出现的难以处理的金属性，非常依赖实验测量结果的修正，但是缺乏实验结果，所以我们很难通过计算得到准确的值。

表 5.5 入射光能量在 0 ~ 5 eV 内， $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 陶瓷的折射率、反射率和吸收边位置计算结果。

	折射率	反射率	吸收边位置(eV)
$\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.13 ~ 5.39	0.0304 ~ 0.477	0.10
$\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.91 ~ 5.42	0.0971 ~ 0.144	1.90
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1.81 ~ 2.16	0.0832 ~ 0.132	4.15

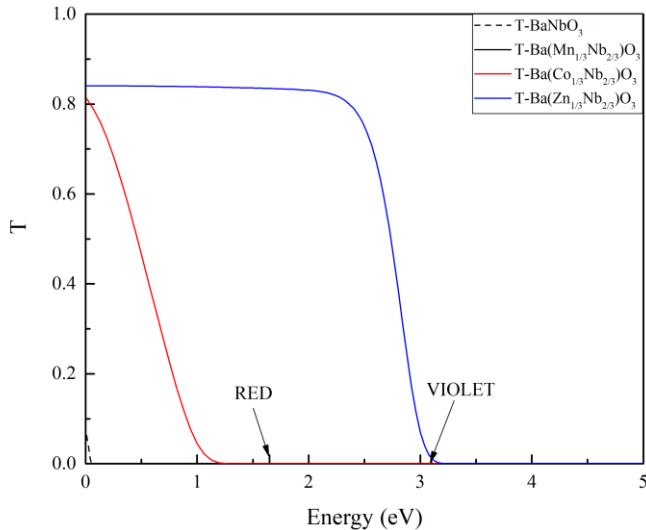


图 5.36 立方无序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 透过率

第6章 立方 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的光学性能研究

本章节将按照 1.5 节中所列的研究思路，采用 SC 方法与 VCA 方法对 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 晶格进行建模，其中对 SC 法的晶格模型进行晶格结构、电子结构和光学性质的计算，对 VCA 方法的晶格模型只进行晶格结构和电子结构计算。对比分析两种方法计算结果的异同并预测真实无序立方 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的光学性质。

6.1 组分对晶格结构的影响

6.1.1 SC 方法几何优化计算结果与分析

通过建立的晶格模型进行几何优化后得到的立方 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 晶格常数（以单晶胞形式）如下表 6.1 所示。由于使用 SC 方法建模的 $x = 0.25$, $x = 0.5$ 和 $x = 0.75$ 的晶格模型在几何优化之后，空间群发生改变使得晶格常数中的 a , b 和 c 并不相同。参考数据为 Material Project 数据库其他研究者的对 $x = 0$, $x = 0.75$ 和 $x = 1$ 的并计算与其计算结果的误差，计算误差公式使用式(4.1)，误差结果如下表 6.2 所示。其他研究者均采用投影缀加平面波 (Projector-Augmented Wave, PAW) 的基组和 GGA 交换关联泛函的方案，将截断能选在 520 eV 并根据模型的不同将 k 点取样精度设置在 10 或 20 个点。计算结果相对误差较小，说明本研究中采用的几何优化参数设置较为合理。

通过图 6.1 可以看出，连续固溶体 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 比较符合 Vegard 定律所描述的晶格常数和固溶体组分之间的线性关系($R_a = 0.87607$; $R_b = 0.84935$; $R_c = 0.78637$)。整体上，随着掺入 Zr^{4+} 的比例增加而使晶格常数增大。原因是 Zr^{4+} 离子(0.087 nm)去取代 Ti^{4+} 离子(0.0745 nm)使得晶格骨架 $[\text{BO}_6]$ 氧八面体体积增大，从而导致了晶体结构的增大。由于使用 SC 方法取代原子以建立连续固溶体模型，使得晶格模型并非是立方晶型，让对称性下降至四方和正交晶型，使得晶格常数的结果出现了偏离线性拟合的直线，以 Zr^{4+} 离子取代比例 $x = 0.5$ 时对称性最低的正交晶型最为明显。

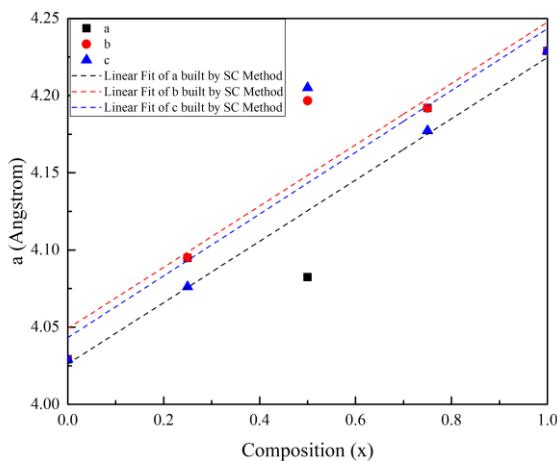
表 6.1 SC 方法建模 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 几何优化过后的晶格常数和单晶胞总能量

组分含量	空间群	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	单晶胞总能量/eV
$x = 0$	$Pm\bar{3}m$	4.029236	4.029236	4.029236	-3930.67001
$x = 0.25$	$P\bar{4}mm$	4.094926	4.094926	4.076144	-3862.49503
$x = 0.5$	$Pmc2_1$	4.082443	4.196732	4.205088	-3794.41750
$x = 0.75$	$P\bar{4}mm$	4.191877	4.191877	4.177196	-3726.22470
$x = 1$	$Pm\bar{3}m$	4.228892	4.228892	4.228892	-3658.13120

表 6.2 计算结果误差分析

组分含量	SC 法建模	a/Å	Error (%)	c/Å	Error (%)
$x = 0$ [61]	$2 \times 2 \times 2$	4.035583	0.16		
$x = 0.75$ [62]	$2 \times 2 \times 8$	4.215715	0.57	4.195228	-0.43
$x = 1$ [63]	$2 \times 2 \times 2$	4.255689	0.63		

相比于六方有序 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶胞选取方法的原因, $[\text{BO}_6]$ 氧八面体倾斜排列, 对于晶格常数不能单独考虑取代离子半径还需要考虑氧八面体中不同 B-O 键长变化的累计效应。在 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 中由于氧八面体正排并且取代离子同族同价态不同周期, 相比于同周期同价态而 d 轨道电子构型不同的 Mn^{2+} , Co^{2+} 和 Zn^{2+} 而言, B-O 的键长与晶格常数的关系可以更加简单的简化为离子半径与晶格常数的关系, 而且晶格常数随着取代离子半径的增大而增大。

图 6.1 SC 法 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 的晶格常数散点图和线性拟合结果

6.1.2 VCA 方法几何优化计算结果与分析

对 VCA 方法几何优化后的晶格常数以及单晶胞总能量的计算值列于表 6.3 中。绘制成图并对晶格常数-组分含量进行线型拟合。使用 VCA 方法同样也可以得出和 SC 方法相同的结论, 由图 6.2 可得随掺入 Zr^{4+} 的比例增加而使晶格常数线性增大 ($a = 4.02917 + 0.20111x$, $R = 0.99962$), 说明连续固溶体 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 符合 Vegard 定律。

表 6.3 VCA 方法建模 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 几何优化过后的晶格常数和单晶胞总能量

组分含量	空间群	a/Å	单晶胞总能量/eV
$x = 0$	$Pm\bar{3}m$	4.029236	-3930.67001
$x = 0.25$	$Pm\bar{3}m$	4.078148	-3846.15382
$x = 0.5$	$Pm\bar{3}m$	4.130761	-3773.27277
$x = 0.75$	$Pm\bar{3}m$	4.181611	-3710.86651
$x = 1$	$Pm\bar{3}m$	4.228892	-3658.13120

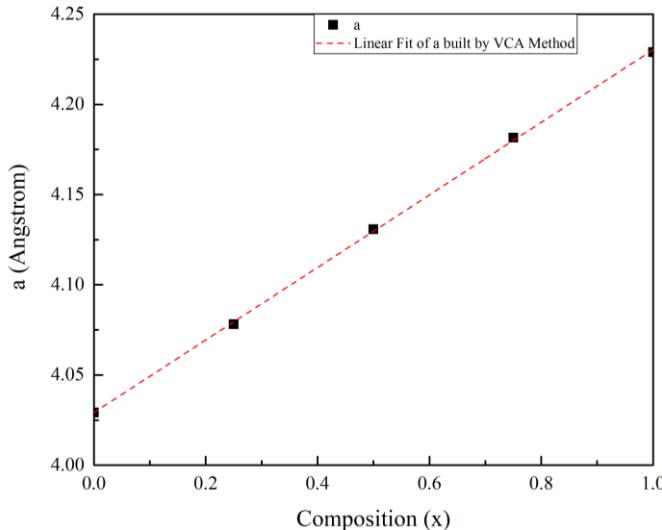


图 6.2 VCA 法 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 的晶格常数散点图和线性拟合结果

6.1.3 SC 方法与 VCA 方法结果对比

虽然 SC 方法和 VCA 方法都可以体现出无序固溶体 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 中随着 Zr^{4+} 取代比例 x 的增加，晶格常数线性增大且符合 Vegard 定律。相比于 SC 方法，VCA 方法线性拟合得出的 R 值更大，更接近线性关系。但是对于几何优化结果的评价不能仅从晶格常数的角度来简单评断，下面我们从能量的角度来讨论计算结果的准确性。

随着掺入 Zr^{4+} 比例的增大，使得单晶胞总能量也在随之增大，说明立方相的无序 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 体系的能量在逐渐升高。又 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 为连续固溶体，其混合焓变 ΔH_{mix} 应该为 0，所以可以使用计算混合焓变来比较 SC 方法和 VCA 方法的建模计算的准确度。混合焓变的计算公式如下式(6-1):

$$\Delta H_{mix} = H_{\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3} - x \cdot H_{\text{BaZrO}_3} - (1 - x) \cdot H_{\text{BaTiO}_3} \quad (6.1)$$

表 6.4 表明 VCA 方法下得出的混合焓变比 SC 方法下得到的混合焓变大了 3 个数量级。而连续固溶体的 ΔH_{mix} 应该趋近于 0，只有 SC 方法下的 ΔH_{mix} 更符合这一情况。通过比较两种建模方式同取代比例 x 的单晶胞总能量一项也可以得出 SC 方法建立的晶格模型的单晶胞总能量要低于通过 VCA 方式建立的模型，所以我们有理由认为使用 SC 方法更能体现真实晶体中的微观情况，更能够体现无序固溶体的晶体结构特征和热力学性质。

对于两种建模方式对电子结构计算误差的原因我们也可以做出如下推测：如在 5.1.3 中分析 SC 方法的计算误差中所述，SC 方法由于自身建模方法的原因，取代原子就会改变结构的对称性，空间群也随之发生变化，以至对电子结构的计算产生影响。而 VCA 方法所建立的晶格模型，因为在几何优化步骤是对体系总能量处理上存在一些问题，所以电子结构的计算精确度和真实性会受到负面影响。

表 6.4 SC 法和 VCA 法建模的单晶胞混合焓变

组分含量	ΔH_{mix} SC(eV)	ΔH_{mix} VCA(eV)
x = 0.25	0.040282	16.38149
x = 0.5	-0.016895	21.12783
x = 0.75	0.041202	15.39939

6.2 晶格结构对电子结构的影响

6.2.1 SC 方法电子结构计算计算结果与分析

一、 BaTiO_3 的电子结构

从图 6.3 中可得出 BaTiO_3 的价带顶在高对称点 R 处，导带底为高对称点 G 处 ($E = 1.7875 \text{ eV}$)，所以 BaTiO_3 属于间接带隙半导体，带隙为 1.7875 eV 。联系图 6.4 可以得出电子跃迁主要来自于费米能级以下的 O-2p 轨道和少数 Ti-3d 轨道的电子向未占据的 Ti-3d 轨道跃迁，所以由式(2.58)可以推测吸收光谱中存在一个吸收边，吸收边位于 1.79 eV 左右。

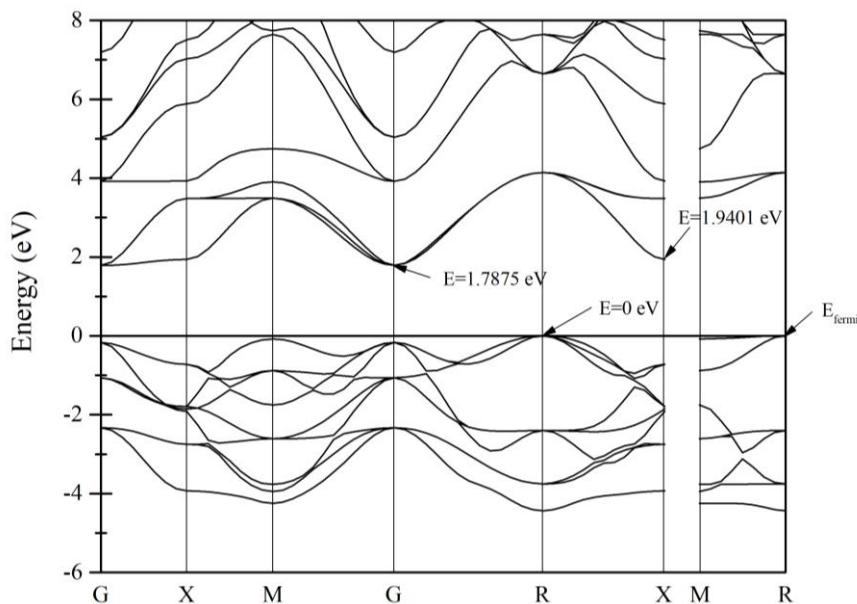


图 6.3 BaTiO_3 的能带结构

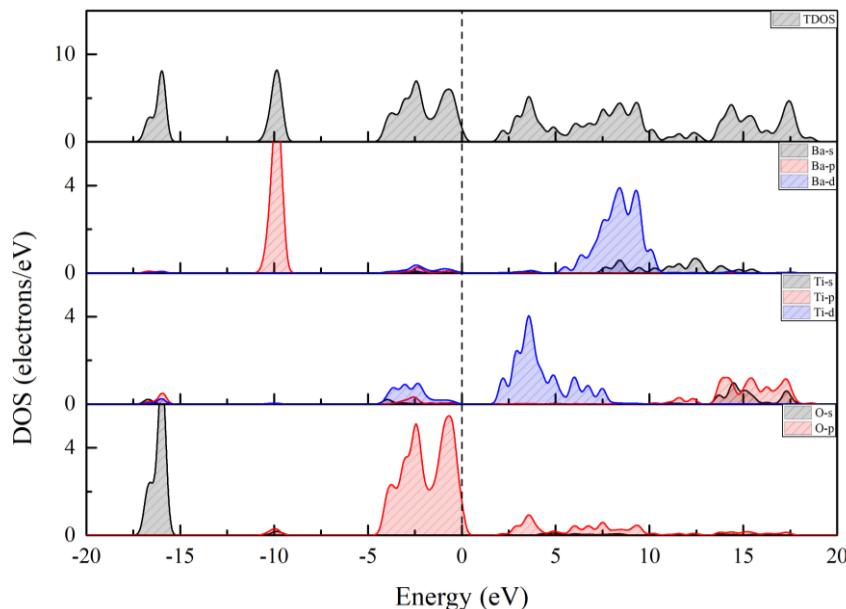


图 6.4 BaTiO_3 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

二、 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的电子结构

从图 6.5 中可得出 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的价带顶在高对称点 Z 处，导带底为高对称点 G 处 ($E = 1.8722 \text{ eV}$)，所以 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 属于间接带隙半导体，带隙为 $E = 2.3414 \text{ eV}$ 。由于采用了 SC 方法建模使得晶格模型体积为原来晶胞的 4 倍，让 Brillouin 区成为原来的 $1/4$ ，所以出现了能带折叠的现象，使得能带结构相比于图 6.3 能带数更多更密。联系图 6.6 可以得出电子跃迁主要来自于费米能级下的 O-2p 轨道和 Ti-3d 轨道的电子向导带的 Ti-3d 轨道以及能量更高的 Zr-4d 轨道跃迁(态密度峰值 $E \approx 5 \text{ eV}$)，所以由式(2.58)可以推测吸收光谱中存在一个吸收边（可见光范围），吸收边位于 1.87 eV 左右。

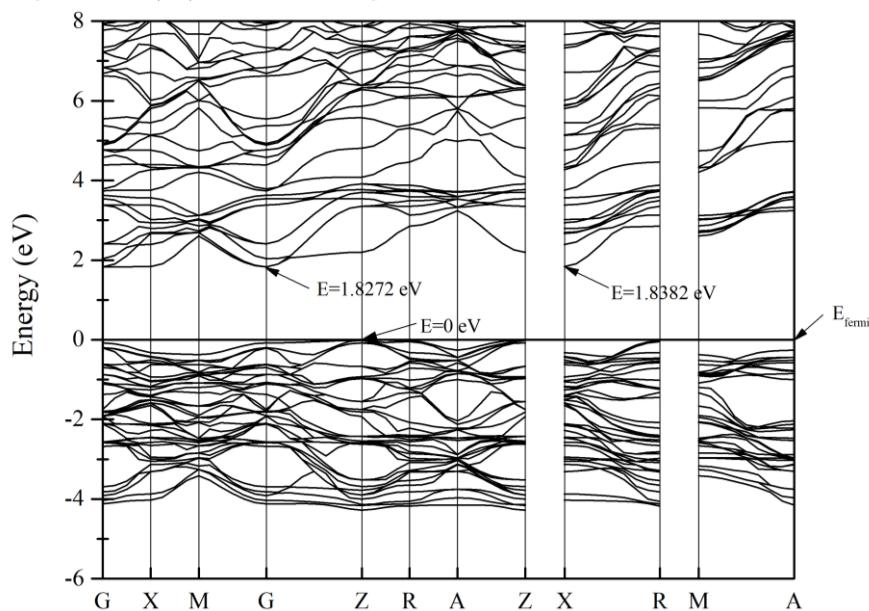


图 6.5 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的能带结构

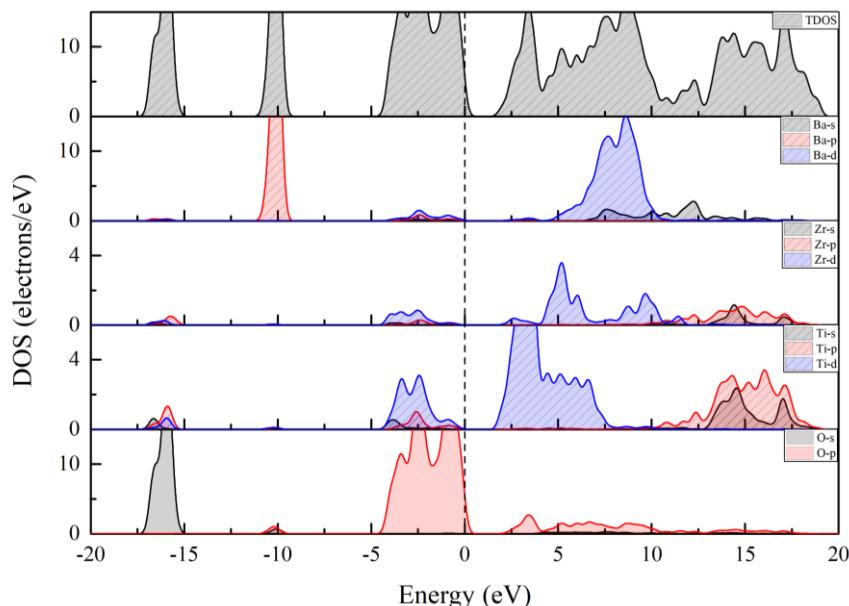


图 6.6 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

三、 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电子结构

从图 6.7 中可以得出 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的价带顶在高对称点 X 处，导带底在非高对称点的 Y-G 路径上的一点($E = 2.8150 \text{ eV}$)，这可能是由于立方相的 Brillouin 路径的原因导致的。我们可以判断出 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 属于间接带隙半导体，带隙为 2.8150 eV 。采用了 SC 法而使得 Brillouin 区的能带多而密集。图 6.8 中可以得出电子跃迁主要来自于费米能级下的 O-2p 轨道，Ti-3d 轨道和 Zr-4d 轨道电子向导带的 O-2p 轨道，Ti-3d 轨道以及 Zr-4d 轨道跃迁，所以由式(2.58)可以推测吸收光谱中存在一个吸收边（可见光范围），吸收边位于 2.81 eV 左右。

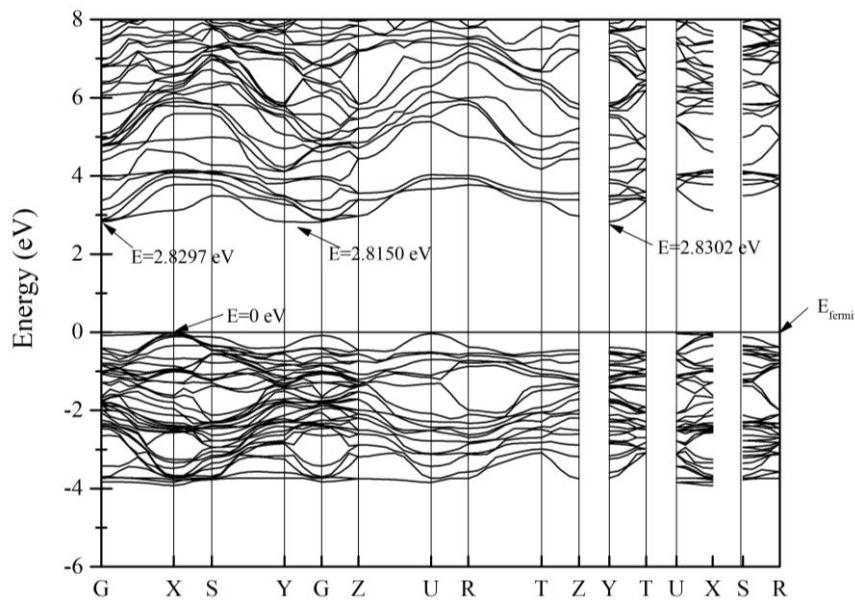


图 6.7 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的能带结构

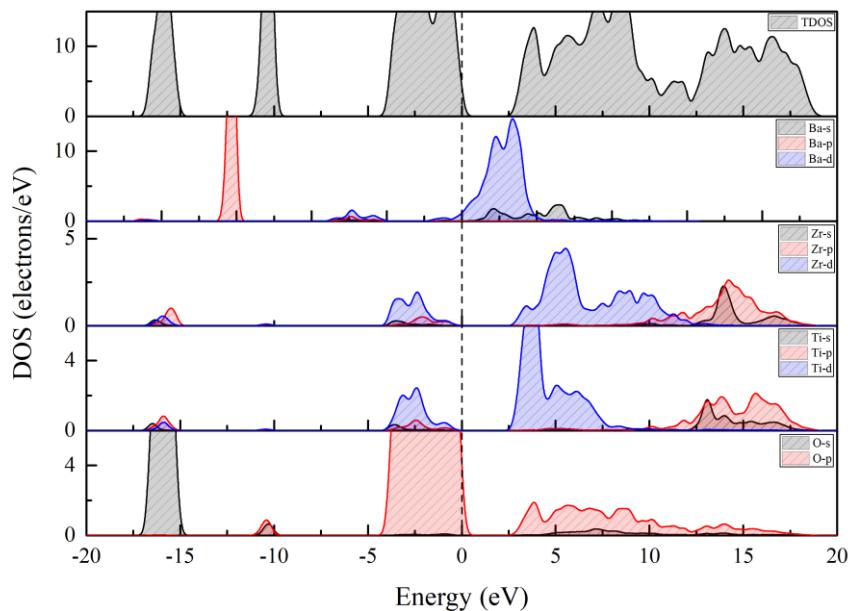


图 6.8 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

四、 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的电子结构

从图 6.9 中可得出 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的价带顶在高对称点 Z 处，导带底为高对称点 G 处 ($E = 2.3414 \text{ eV}$)，所以 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 属于间接带隙半导体，带隙为 $E = 2.3414 \text{ eV}$ 。同样也是因为 SC 法的原因使得 Brillouin 区的能带多而密集。图 6.10 可以得出电子跃迁主要来自于费米能级下的 O-2p 轨道和 Ti-3d 轨道的电子向导带的 Ti-3d 轨道以及 Zr-4d 轨道跃迁，所以由式(2.58)可以推测吸收光谱中存在一个吸收边（可见光范围），吸收边位于 2.34 eV 左右。

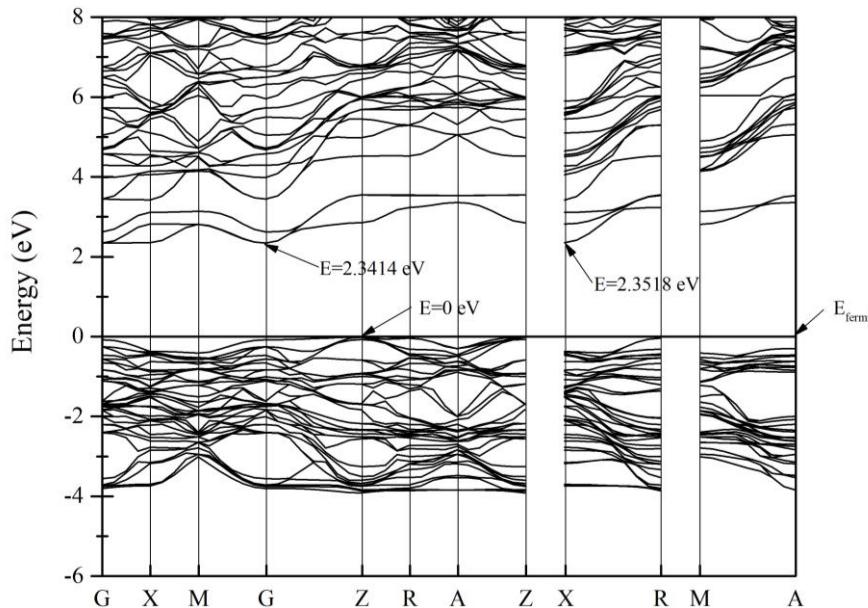


图 6.9 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的能带结构

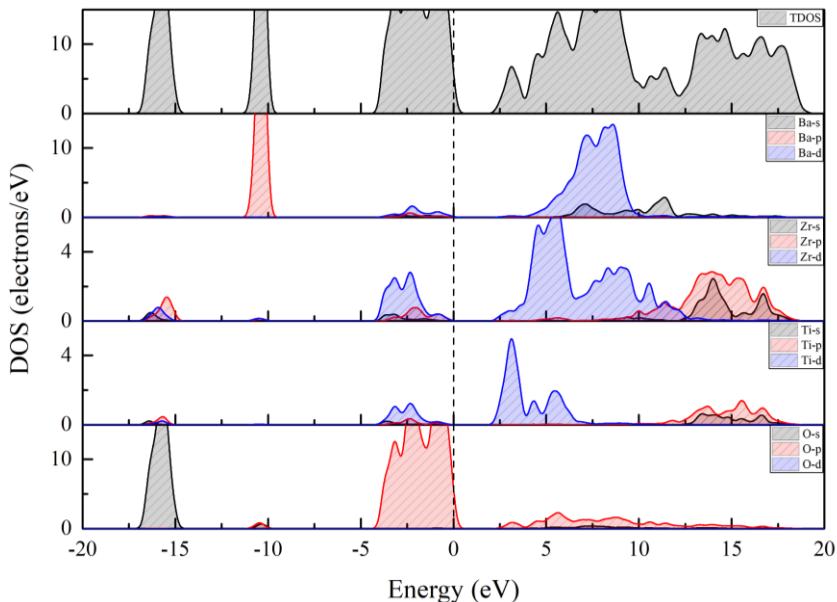


图 6.10 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

五、 BaZrO_3 的电子结构

从图 6.11 中可得出 BaZrO_3 的价带顶在高对称点 R 处，导带底为高对称点 G 处 ($E = 3.2146 \text{ eV}$)，所以 BaZrO_3 属于间接带隙半导体，带隙为 3.2146 eV 。联系图 6.12 可以得出电子跃迁跃迁主要来自于费米能级下的 O-2p 轨道和 Ti-3d 轨道的电子向导带的 Zr-4d 轨道跃迁，所以由式(2.58)可以推测吸收光谱中存在一个吸收边(可见光范围)，吸收边位于 3.21 eV 左右。

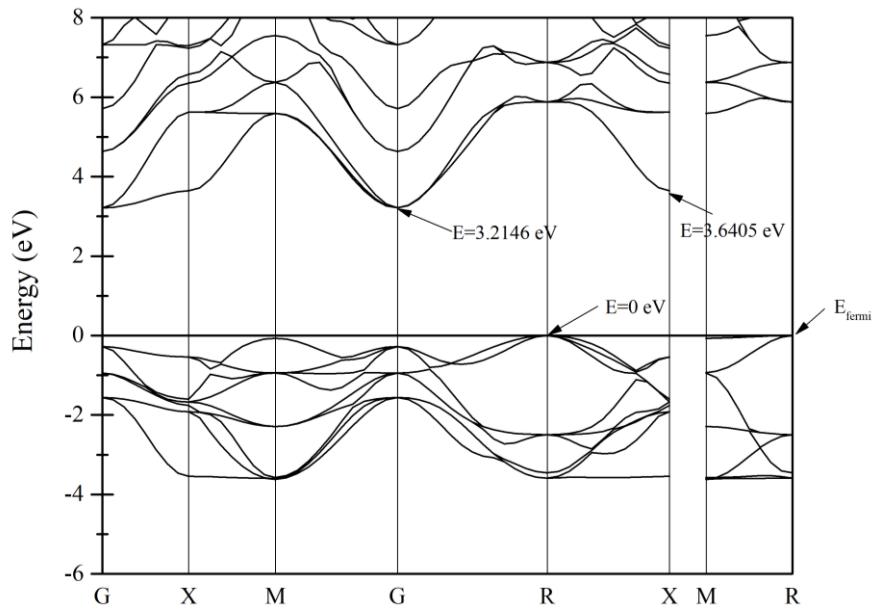


图 6.11 BaZrO_3 的能带结构

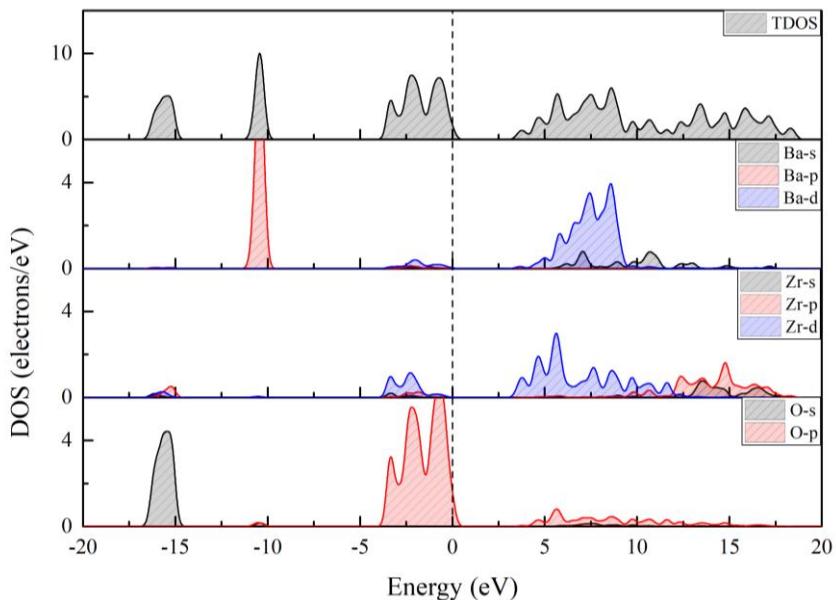


图 6.12 BaZrO_3 的态密度分布图(TDOS&PDOS)

6.2.2 VCA 方法电子结构计算计算结果与分析

一、 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的电子结构

从图 6.13 中可得出 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的价带顶在高对称点 Z 处, 导带底为高对称点 G 处 ($E = 2.7374 \text{ eV}$), 所以 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 属于间接带隙半导体, 带隙为 $E = 2.7374 \text{ eV}$ 。

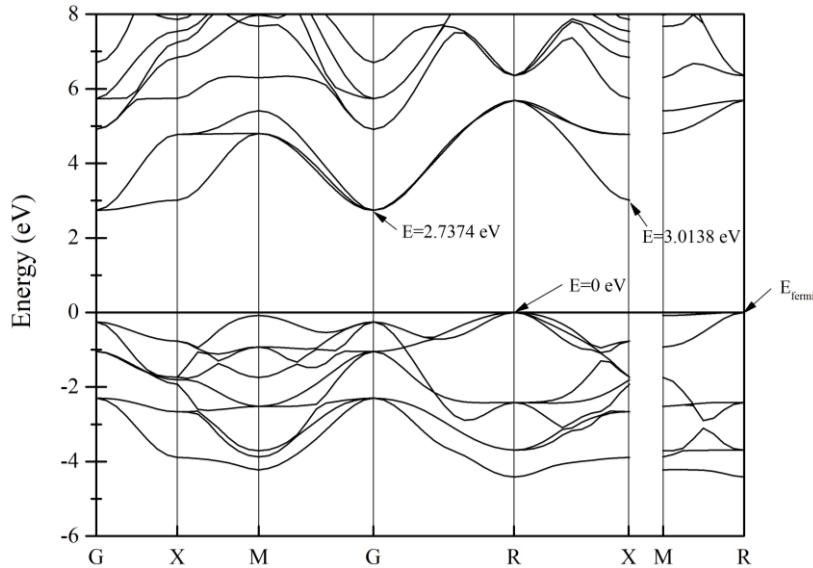


图 6.13 VCA 方法 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的能带结构

二、 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电子结构

从图 6.14 中可得出 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的价带顶在高对称点 Z 处, 导带底为高对称点 G 处 ($E = 3.2158 \text{ eV}$), 所以 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 属于间接带隙半导体, 带隙为 $E = 3.2158 \text{ eV}$ 。

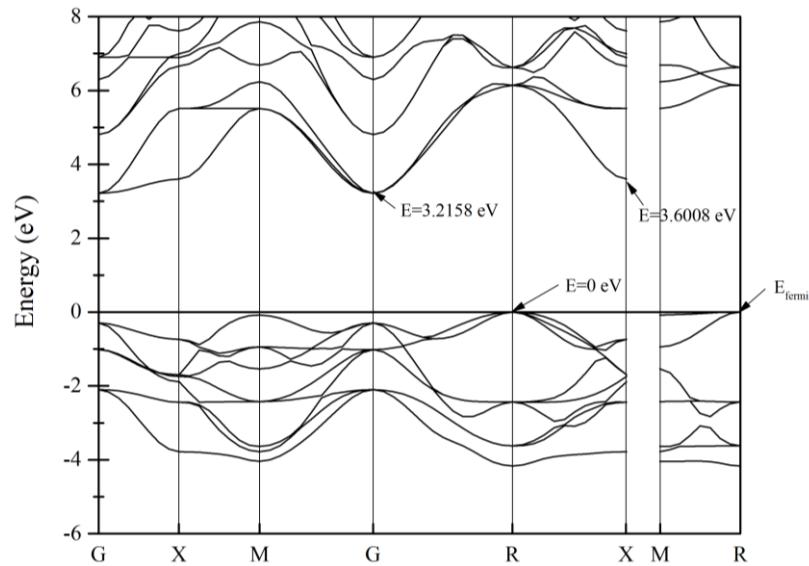


图 6.14 VCA 方法 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的能带结构

三、 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的电子结构

从图 6.15 中可得出 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的价带顶在高对称点 Z 处, 导带底为高对称点 G 处 ($E = 3.3141 \text{ eV}$), 所以 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 属于间接带隙半导体, 带隙为 $E = 3.3141 \text{ eV}$ 。

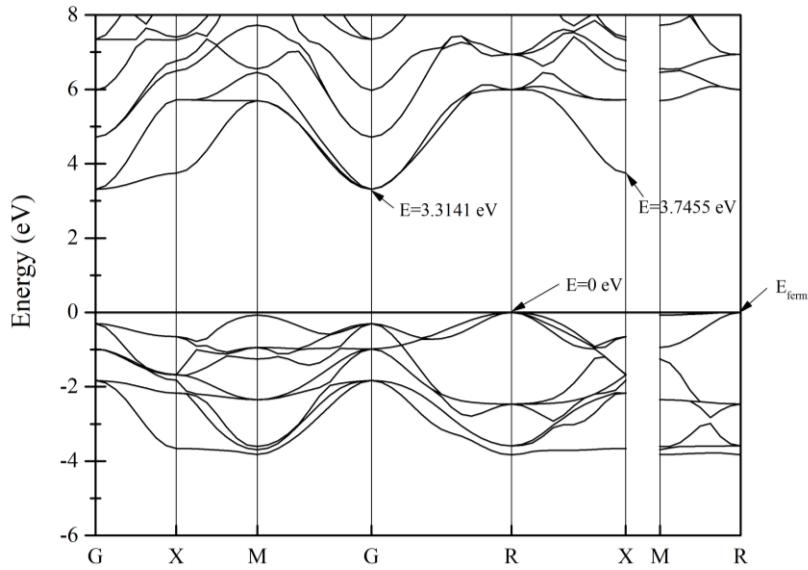


图 6.15 VCA 方法 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的能带结构

6.2.3 SC 方法与 VCA 方法结果对比

如所示, 总结了不同掺杂比例下 SC 法和 VCA 方法计算的带隙值, 并将本研究的计算值制图 6.16 并对 VCA 方法的带隙做了二次项拟合。正如在 6.1.3 节中讨论 SC 方法和 VCA 方法可能会对电子结构计算结果的影响中谈到的一样, 对称性。SC 方法由于建模使得在几何优化中得到的立方 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 晶格模型中 $x = 0$ 和 1 时为立方晶系, $x = 0.25$ 和 0.75 时为对称性较低的四方晶系, 而 $x = 0.5$ 时为对称性更低的正交晶系, 随着对称性降低, 最后对能量带隙的计算值波动很大。我们在 5.2.3 节中也反向推测出, 对称性降低会使光学带隙降低的结论。但是整体上因为 Zr-4d 的未占据态所处的能量高于 Ti-3d 未占据态的能量, 所以排除对称性的影响之后, 我们可以推测在费米能级之下的 O-2p 轨道形成的能带与 Zr-4d 轨道和 Ti-3d 轨道形成的能带之间的带隙随着取代比例 x 的上升而使带隙增大。

VCA 方法由于保证了模型均为立方晶型, 对于能带的计算拟合的结果抛物线型变化十分有规律。但是, VCA 方法本身对体系能量计算的偏高, 使得分配到每种原子中的电子上的能量向上偏移了, 导致了在能带计算带隙被拉开。从 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 的态密度分布图中可以看出费米能级之上的 Zr-4d 态密度峰值要高于 Ti-3d 的态密度峰值, 而且随着 Zr^{4+} 取代比例 x 的增大, 使得 Zr-4d 的态密度在增加。费米能级以上的 Zr 态密度比 Ti 态密度所处的能量要高, 所以取代比例增大使得跃迁的带隙宽度增大, 而不会超过 BaZrO_3 的禁带宽度, 所以说 VCA 方法计算出来的带隙存在部分不合理的地方。

表 6.5 不同掺杂比例下 SC 法和 VCA 方法计算的带隙值

	$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$x = 0.75$	$x = 1$
SC 法 Eg (eV)	1.788	1.827	2.815	2.314	3.215
VCA 法 Eg (eV)	1.788	2.737	3.216	3.314	3.215
SC 法 Ref Eg (eV)	1.667 ^[61]			1.699 ^[62]	3.037 ^[63]

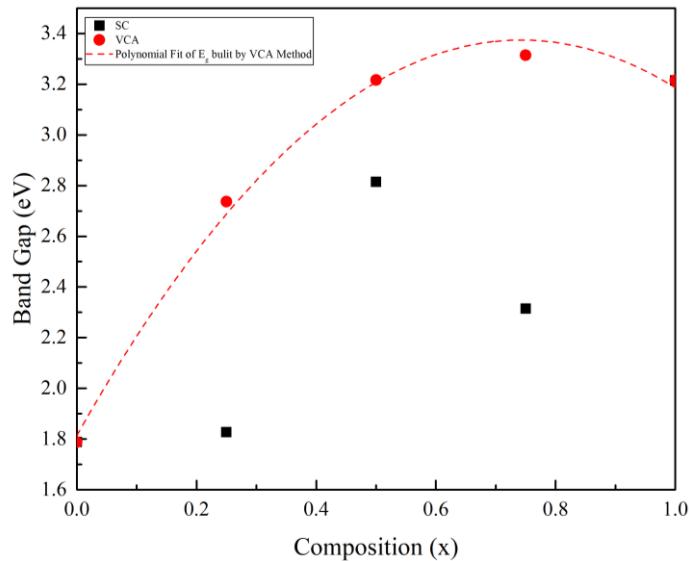


图 6.16 不同掺杂比例下 SC 法和 VCA 方法计算的带隙值散点图和 VCA 方法散点图的二次多项式拟合结果

6.3 电子结构对光学性能的影响

6.3.1 SC 方法光学性质计算结果与分析

一、 BaTiO_3 的光学性能

图 6.17 为 BaTiO_3 的复介电系数谱，虚部反映了材料中固有电子跃迁的相关性质。联系图 6.4 可以得出 A 峰(3.89 eV)对应着 Ti-3d 轨道能级的跃迁；B 峰(6.89 eV)和 C 峰(8.87 eV)对应着费米能级以下 O-2p 轨道向未占据的 O-2p 轨道跃迁；D 峰(14.9 eV)对应着 Ba-5p 向 5d 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\varepsilon_{st} = 6.57$ ；光频介电系数 $\varepsilon_\infty = 0.918$ 。

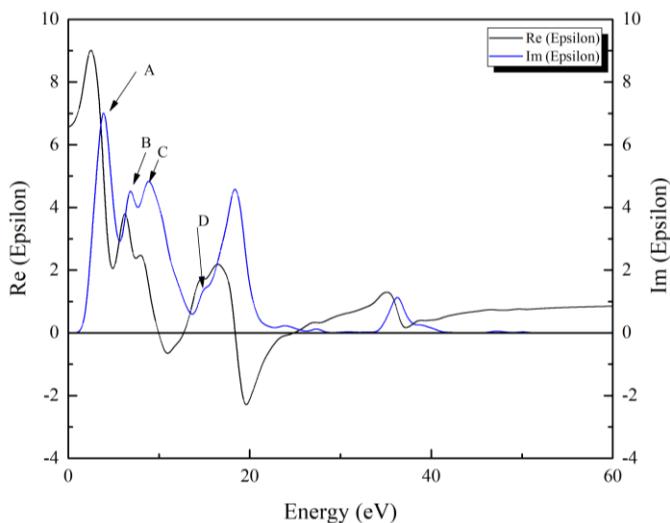


图 6.17 BaTiO_3 复介电系数谱

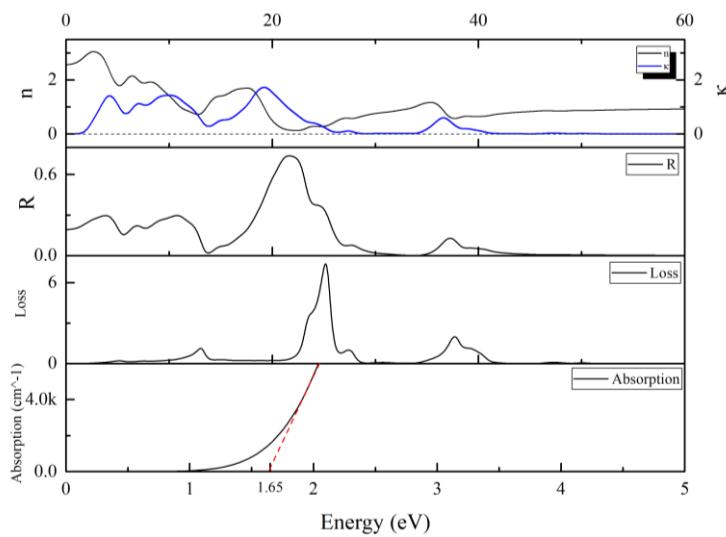


图 6.18 BaTiO_3 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 $0 \sim 5 \text{ eV}$ ）

从图 6.18 可以得出在 $0 \sim 5$ eV 区间内折射系数从 2.56 开始上升，在 2.7 eV 处折射率最大达到 3.04，在 5 eV 的时候则下降至 1.82。反射率在 $0 \sim 5$ eV 内则从 0.193 上升，在 3.93 eV 处折射率最大达到 0.296，在 5 eV 下降至 0.209。能量损失谱中在 $0 \sim 1.87$ eV 的能量区间内没有损失($\text{Loss} < 0.01$)，在 $E = 5.15$ eV, 7.53 eV, 13.1 eV 以及 15.1 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 $E = 25.2$ eV, 27.4 eV 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 $0 \sim 5$ eV 内存在一个吸收边，在 1.65 eV 与能带计算结果比较接近。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 6.19 所示。以 BaTiO₃ 制备的透明陶瓷理论上在中红外波段(155~413 meV)保持 60 %以上的透过率，具有高的折射率和较高反射率的特点，可以用于制备红外波段的光学透明陶瓷。

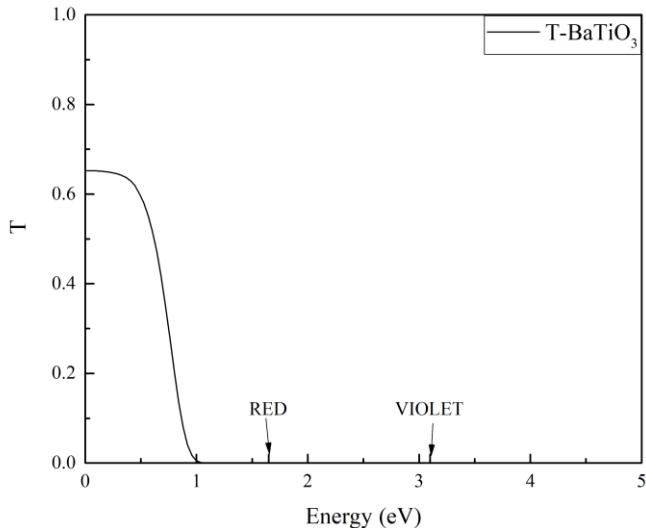


图 6.19 BaTiO₃ 透过率

二、 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的光学性能

图 6.20 为 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的复介电系数谱，虚部反映了材料中固有电子跃迁的相关性质。联系图 6.6 可以得出 A 峰(3.86 eV)对应着 Ti-3d 能级的跃迁；B 峰(6.51 eV)对应着 Zr-4d 轨道能级的跃迁；C 峰(8.11 eV)和 D 峰(9.59 eV)对应着费米能级以下 O-2p 轨道向未占据的 O-2p 轨道跃迁；E 峰(14.7 eV)对应着 Ba-5p 向 5d 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\epsilon_{st} = 6.11$ ；光频介电系数 $\epsilon_{\infty} = 0.916$ 。

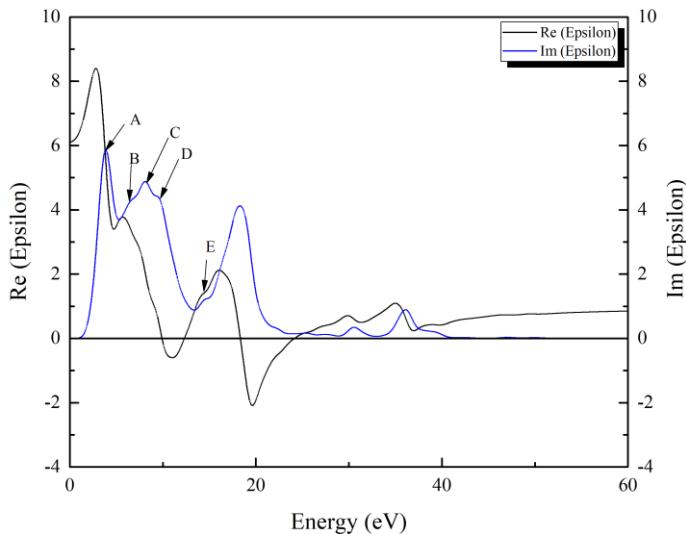


图 6.20 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 复介电系数谱

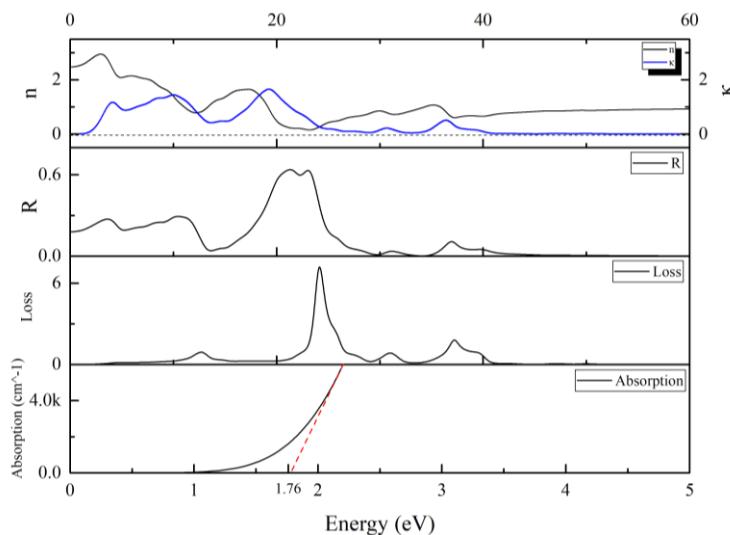


图 6.21 $\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 $0 \sim 5$ eV）

从图 6.21 可以得出在 $0 \sim 5$ eV 区间内折射系数从 2.47 开始上升，在 3.05 eV 处折射率最大达到 2.94，在 5 eV 的时候则下降至 2.08。反射率在 $0 \sim 5$ eV 内则从 0.180 上升，在 3.67 eV 处反射率最大达到 0.273，在 5 eV 下降至 0.195。能量损失谱中在 $0 \sim 1.96$ eV 的能量区间内没有损失($\text{Loss} < 0.01$)，在 $E = 4.72$ eV, 12.7 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 $E = 24.2$ eV, 31.0 eV 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或者向高于费

米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以得出在 0~5 eV 内存在一个吸收边，在 1.76eV 与能带计算结果比较接近。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 6.22 所示。以 BaZr_{0.25}Ti_{0.75}O₃ 制备的透明陶瓷理论上在中红外波段(155~413 meV)保持 60 %以上的透过率，具有高的折射率和较高反射率的特点，可以用于制备红外波段的光学透明陶瓷。

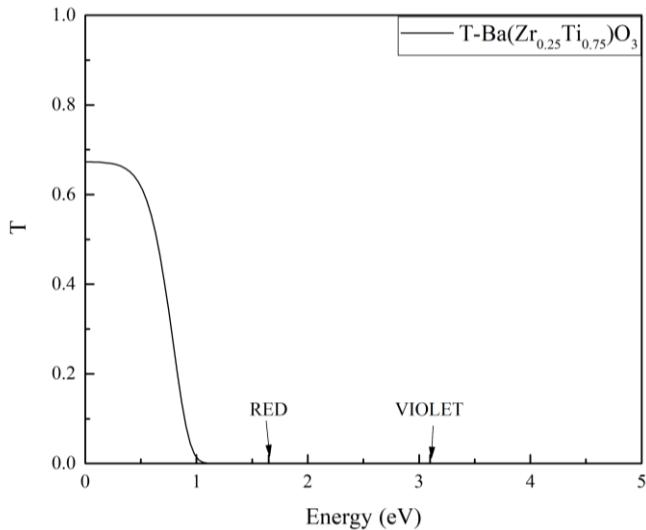


图 6.22 BaZr_{0.25}Ti_{0.75}O₃ 透过率

三、 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的光学性能

图 6.23 为 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的复介电系数谱，虚部反映了材料中固有电子跃迁的相关性质。联系图 6.8 可以得出 A 峰(4.68 eV), B 峰(5.92 eV), C 峰(7.85 eV)和 D 峰(9.16 eV)对应着 Zr-4d 轨道能级的跃迁；对应着费米能级以下 O-2p 轨道向未占据的 O-2p 轨道跃迁；E 峰(13.9 eV)对应着 Ba-5p 向 5d 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\epsilon_{st} = 5.13$ ；光频介电系数 $\epsilon_{\infty} = 0.918$ 。

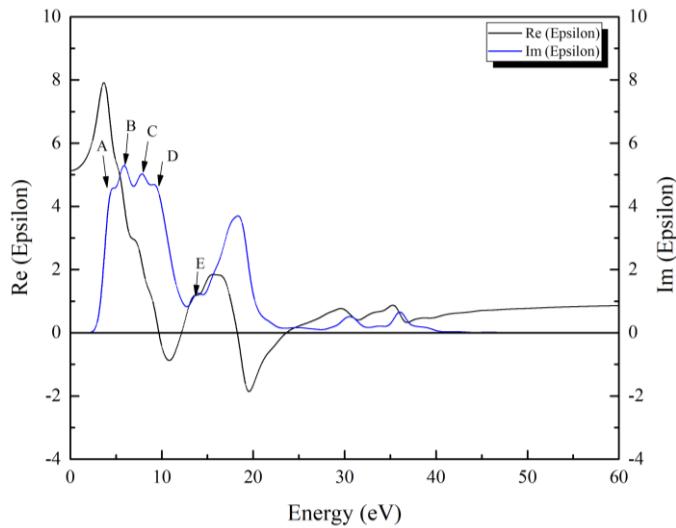


图 6.23 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 复介电系数谱

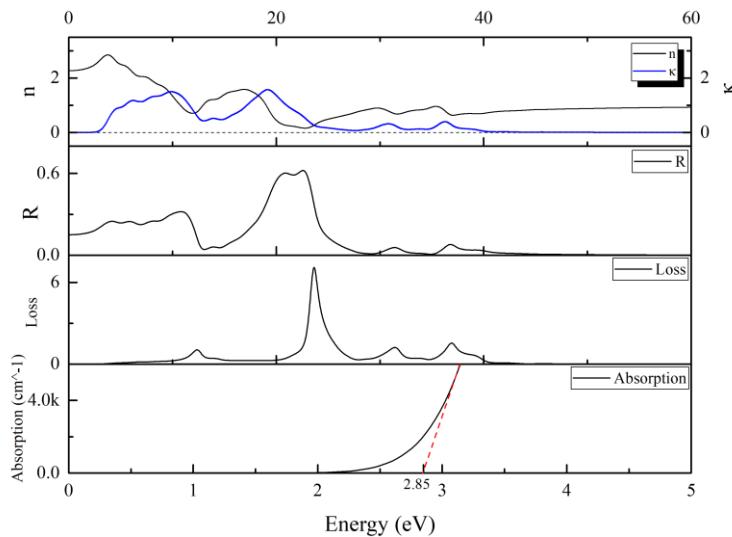


图 6.24 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 0 ~ 5 eV）

从图 6.24 中可以得出在 0 ~ 5 eV 区间内折射系数从 2.26 开始上升，在 3.79 eV 处折射率最大达到 2.85，在 5 eV 的时候则下降至 2.51。反射率在 0 ~ 5 eV 内则从 0.150 上升，在 4.18 eV 处反射率最大达到 0.248，在 5 eV 下降至 0.236。能量损失谱中在 0 ~ 3.06 eV 的能量区间内没有损失($\text{Loss} < 0.01$)，在 $E = 5.15 \text{ eV}, 7.53 \text{ eV}, 13.1 \text{ eV}$ 以及 12.4 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 $E = 23.6 \text{ eV}$ 的能量损失峰则来自于较深能级向浅能级或

者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 $0 \sim 5$ eV 内存在一个吸收边，在 2.85 eV 与能带计算结果比较接近。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 6.25 所示。以 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 制备的透明陶瓷理论上在红外波段和可见光红色波段($1.65 \sim 2.00$ meV)保持 60 %以上的透过率，具有高的折射率和较高反射率的特点，可以用于制备红外波段和部分可见光波段的光学透明陶瓷。

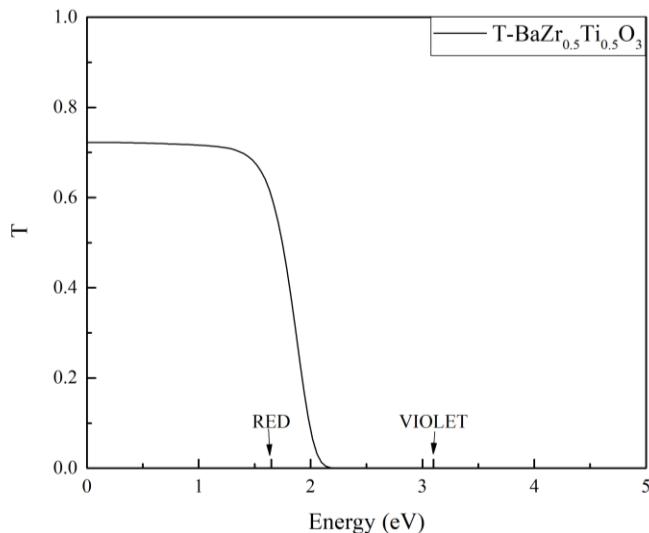


图 6.25 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 透过率

四、 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的光学性能

图 6.26 为 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的复介电系数谱，虚部反映了材料中固有电子跃迁的相关性质。联系图 6.10 可以得出 A 峰(3.94 eV)对应着 Ti-3d 能级的跃迁；B 峰(5.96 eV)对应着 Zr-4d 轨道能级跃迁；C 峰(8.06 eV)和 D 峰(9.00 eV)对应着费米能级以下 O-2p 轨道向未占据的 O-2p 轨道跃迁；E 峰(13.8 eV)对应着 Ba-5p 向 5d 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\epsilon_{st} = 5.18$ ；光频介电系数 $\epsilon_{\infty} = 0.919$ 。

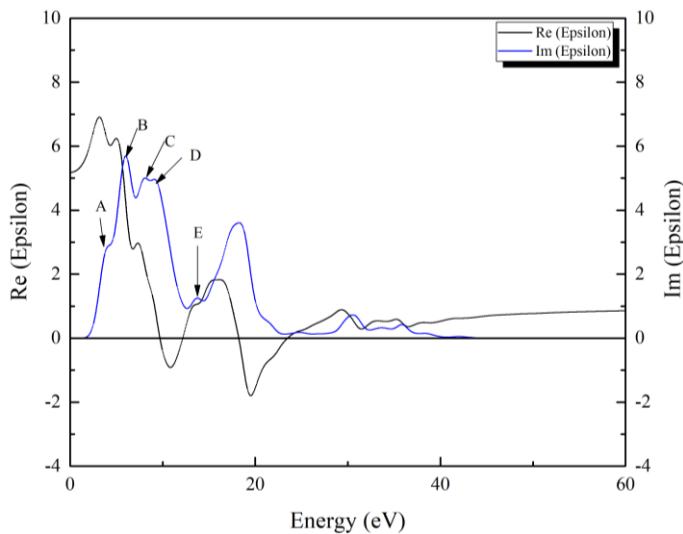


图 6.26 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 复介电系数谱

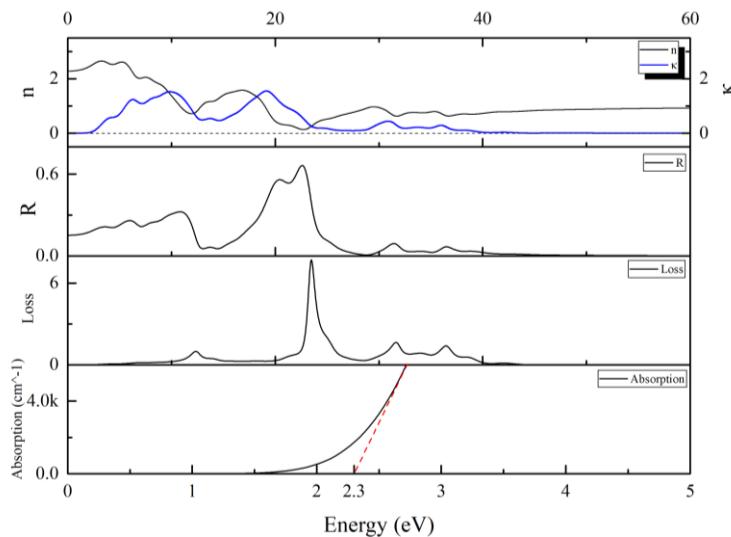


图 6.27 $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 0 ~ 5 eV）

从图 6.1 可得在 0 ~ 5 eV 区间内折射系数从 2.28 开始上升，在 3.28 eV 处折射率最大达到 2.65，之后下降在 4.33 eV 取极小值 2.52，在 5 eV 的时候则回升至 2.6。反射率在 0 ~ 5 eV 内则从 0.159 上升，在 4.51 eV 处反射率最大达到 0.273，在 5 eV 下降至 0.258。能量损失谱中在 0 ~ 2.5 eV 的能量区间内没有损失(Loss<0.01)，在 $E = 6.55 \text{ eV}$, 12.3 eV 和 14.2 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 $E = 23.5 \text{ eV}$, 31.6 eV 的能量损失峰则来

自于较深能级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 0~5 eV 内存在一个吸收边，在 2.3 eV 与能带计算结果比较接近。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 6.28 所示。以 BaZr_{0.75}Ti_{0.25}O₃ 制备的透明陶瓷理论上在中红外波段(155~413 meV)保持 60 %以上的透过率，具有高的折射率和较高反射率的特点，可以用于制备红外波段的光学透明陶瓷。

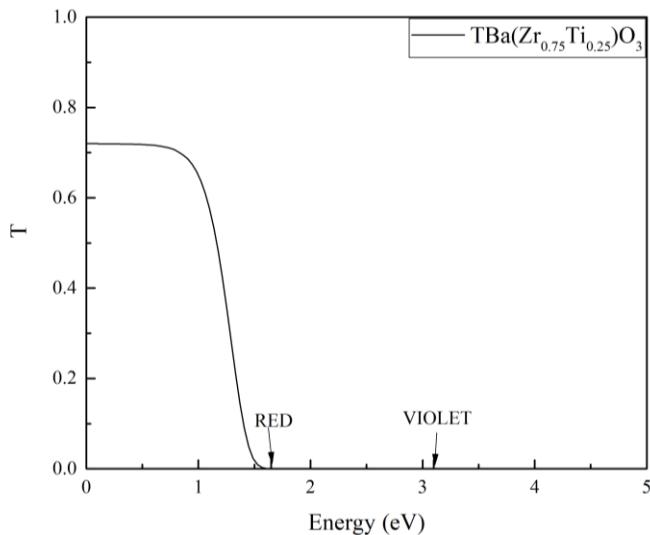


图 6.28 BaZr_{0.75}Ti_{0.25}O₃ 透过率

五、 BaZrO_3 的光学性能

图 6.29 为 BaZrO_3 的复介电系数谱，虚部反映了材料中固有电子跃迁的相关性质。联系图 6.4 可以得出 A 峰(5.93 eV)对应着 Zr-4d 轨道能级的跃迁；B 峰(8.13 eV)和 C 峰(9.41 eV)对应着费米能级以下 O-2p 轨道向未占据的 O-2p 轨道跃迁；D 峰(13.5 eV)对应着 Ba-5p 向 5d 轨道跃迁。介电系数实数部分可以得出静态介电系数 $\varepsilon_{st} = 4.75$ ；光频介电系数 $\varepsilon_\infty = 0.892$ 。

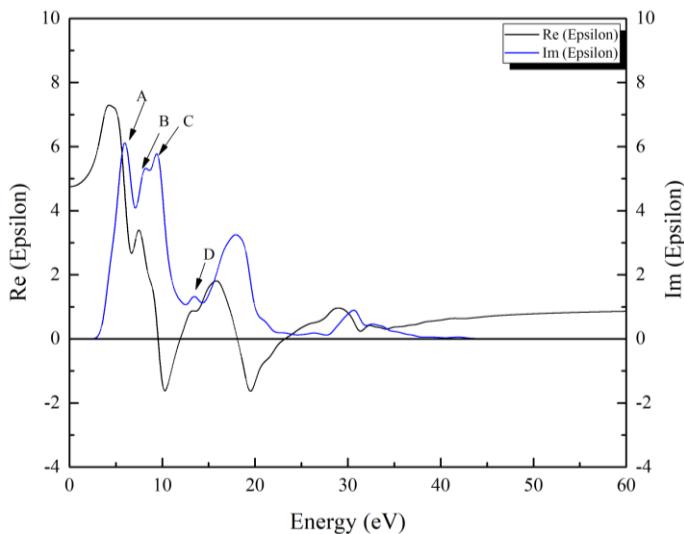


图 6.29 BaZrO_3 复介电系数谱

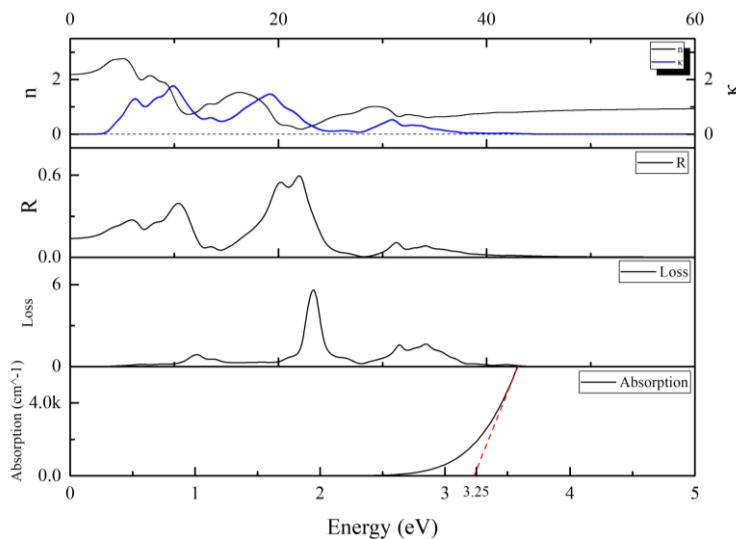


图 6.30 BaZrO_3 的复折射率、反射率、损失函数和吸收系数（只有吸收系数的能量区间在 $0 \sim 5$ eV）

从图 6.30 可以得在 $0 \sim 5$ eV 区间内折射系数从 2.18 开始上升，在 5 eV 处折射率最大达到 2.76。反射率在 $0 \sim 5$ eV 内则从 0.137 上升直至 5 eV 的 0.245。能量损失谱中在 $0 \sim 3.49$ eV 的能量区间内没有损失($\text{Loss} < 0.01$)，在 $E = 6.84$ eV, 12.2 eV 以及 13.8 eV 的能量损失峰对应着外壳层电子跃迁，而在能量 $E = 23.3$ eV, 26.2 eV 的能量损失峰则来自于较深能

级向浅能级或者向高于费米能级的未占据态跃迁。从吸收系数谱中可以看出在 0 ~ 5 eV 内存在一个吸收边，在 3.25 eV 与能带计算结果比较接近。

使用 CASTEP 计算得出的吸收系数和反射率，由式(2.4)计算在光线垂直入射厚度为 1 mm 的薄片时，发生介质外表面和内表面反射情况下的透射率（假设内外表面的反射系数相同 $R_1 \approx R_2$ ），计算结果如图 6.31 所示。以 BaZrO₃ 制备的透明陶瓷薄片理论上在红外波段至可见光中黄色光(2.10 ~ 2.17 eV)保持高于 50 %以上的透过率，具有较高的折射率和反射率的特点，可以用于制备红外或者可见光波段的光学透明陶瓷。

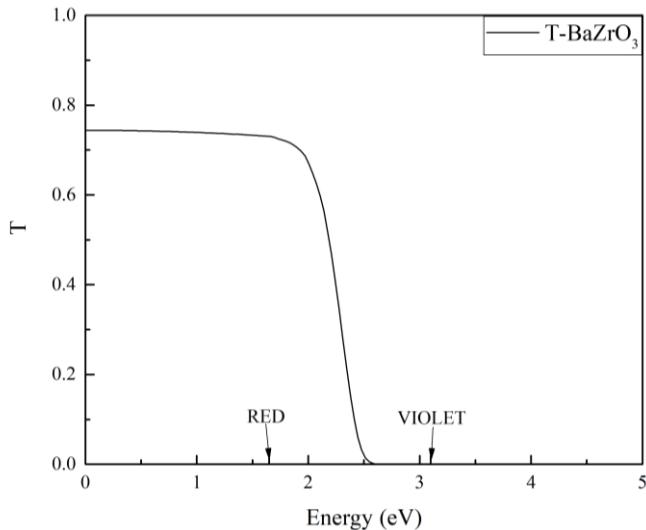


图 6.31 BaZrO₃ 透过率

6.4 本章小结

本章节运用了第一性原理的手段对立方无序的 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的晶格结构进行了几何优化，分别对其进行了电子结构和光学性质进行了计算。讨论了立方无序的 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的晶格结构，电子结构和光学性能的差别和联系，得出了如下结论：

(1) 关于晶格结构： $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 晶格常数主要是由作为晶格骨架的 $[\text{BO}_6]$ 中 $\text{B}'\text{-O}$ 键长决定的。由于 Zr^{4+} 离子半径(0.087 nm)大于 Ti^{4+} 离子半径(0.0745 nm)，随着掺入 Zr^{4+} 比例的增大晶格常数增大。

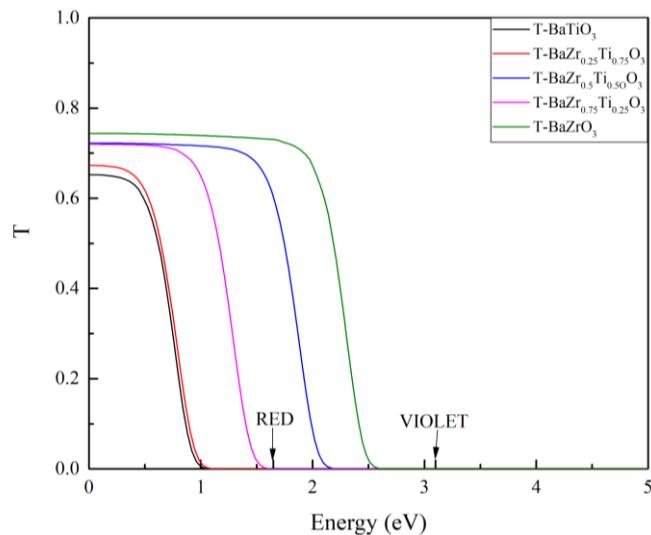
(2) 关于电子结构：均具有间接带隙的性质，费米面附近的能带主要 $\text{Ti}-3\text{d}$ 轨道、 $\text{Zr}-4\text{d}$ 轨道和 $\text{O}-2\text{p}$ 轨道组成。跃迁主要发生在这些轨道上的电子从价带跃迁至导带上，导带中 $\text{Zr}-4\text{d}$ 态密度峰值要高于 $\text{Ti}-3\text{d}$ 的态密度峰值。整体上，随着 Zr^{4+} 离子取代比例 x 的增大，使得 $\text{Zr}-4\text{d}$ 的态密度在增加，使得电子跃迁的光学带隙宽度增大。

(3) 关于光学性质：计算模拟立方无序结构的钡基复合钙钛矿制备的陶瓷薄片均具有高折射率和较低反射率的特点，存在一定的色散现象。此外在红外波段的透过率相当稳定，在可见光波段，只有 BaZrO_3 由于其宽带隙的特点可以在黄色光(2.10 ~ 2.17 eV)保持高于 50 % 以上的透过率。整体上，随着 Zr^{4+} 离子取代比例 x 的增大，吸收边蓝移，可透过光的最大能量上升。计算得出的相关光学性质见表 6.6 和图 6.32。

(4) 关于计算误差分析，误差来源于两个部分：其一由于 SC 方法建模，由于建立的超晶胞过小无法忽略对称性和周期性，使得对电子结构计算步骤中放大了几何优化的误差，使得计算出来的电子结构并非是我们所真正指代的无序立方结构的电子性质。正如我们在 6.2.3 节中总结的对称性引入使得带隙值出现了波动以及光学性质结果中反映出来结果波动的情况。其二由于同 4.4 节中 4) 讨论的 CASTEP 中计算光学性质算法的限制，需要进一步通过实验手段制备并测试透明陶瓷薄片得光学性质以检验计算结果。

表 6.6 入射光能量在 0 ~ 5 eV 内， $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 陶瓷的折射率、反射率和吸收边位置计算结果

组分含量	折射率	反射率	吸收边位置(eV)
$x = 0$	2.56 ~ 3.04	0.193 ~ 0.296	1.65
$x = 0.25$	2.47 ~ 2.94	0.180 ~ 0.273	1.76
$x = 0.5$	2.26 ~ 2.85	0.150 ~ 0.248	2.85
$x = 0.75$	2.28 ~ 2.65	0.159 ~ 0.265	2.30
$x = 1$	2.18 ~ 2.76	0.137 ~ 0.245	3.25

图 6.32 Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ 的透过率

第7章 总结与展望

7.1 总结

本文采用了基于密度泛函赝势平面波方法的第一性原理的手段，分析预测不同组分下钡基复合钙钛矿材料的本征光学性质。通过对六方和立方晶型的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 以及立方 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的晶体模型进行几何优化，电子结构和光学性能计算分析后得到的相关结论概括如下：

(1) B 位离子取代种类和比例均会影响晶格结构的对称性和 $[\text{BO}_6]$ 氧八面体中共价键键长。在氧八面体晶体场作用下影响电子结构中费米能级附近过渡金属 d 轨道和 $\text{O}-2\text{p}$ 轨道的态密度分布。而费米能级附近的态密度分布情况直接影响带隙宽度变化，从而导致电子跃迁行为发生改变。电子跃迁行为与材料光学性能紧密相关，带隙宽度越大则吸收边发生蓝移，而透过率模拟计算结果表明透过率范围的能量上限与带隙宽度存在着紧密关系，除六方相的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 之外，测试的模型中没有可以在保持整个可见光波段内保持透明的，因此推测陶瓷薄片可能具有颜色。

(2) 六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 的晶格常数由作为晶格骨架的 $[\text{BO}_6]$ 中 $\text{B}'-\text{O}$ 键长共同决定的，掺入离子半径不同的取代离子后会使得氧八面体 $[\text{BO}_6]$ 发生畸变，导致在晶体场的微扰作用下过渡金属元素的 d 轨道能级分裂。 $\text{Ba}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的上自旋电子能带属于间接带隙，下自旋轨道穿过费米能级而具有半金属性，而 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 则呈现出电子导电行为的金属性（来自于 Nb 提供的巡游电子）。费米能级附近的态密度主要是 $\text{O}-2\text{p}$, $\text{B}'-3\text{d}$ 和 $\text{Nb}-4\text{d}$ 轨道，电子跃迁发生在来自于 d-d 禁戒跃迁或者是过渡金属与氧元素成键的 d-p 轨道电子跃迁，电子在过渡金属之间离域交换并跃迁的情况几乎不可能发生。计算模拟六方有序结构的钡基复合钙钛矿制备的陶瓷薄片均具有高折射率和较低反射率的特点，存在一定的色散现象。此外在红外波段的透过率相当稳定，在可见光波段范围只有六方的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 可以维持高于 80% 的透过率。

(3) 立方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) 的晶格常数随着 B 位掺入离子半径的减小在增大，规律同六方 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B}'^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$)。 $\text{Nb}-4\text{d}$ 轨道提供了巡游电子且 4d 轨道的态密度跨过费米面，因此三者均具有一定程度的金属性。费米面附近的能带主要由 $\text{B}'-3\text{d}$ 轨道、 $\text{Nb}-4\text{d}$ 轨道和 $\text{O}-2\text{p}$ 轨道组成，电子的跃迁主要是来自于过渡金属与氧元素成键 d-p 轨道电子跃迁。计算模拟立方无序的钡基复合钙钛矿制备的陶瓷薄片具有较高的折射率以及色散性质。由于电子结构计算结果反映出呈现出一定金属性，可能呈现出一定的金属反射性。根据陶瓷薄片透明度模拟结果只有立方无序 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 能透过可见光波段中直到青色波段都可以保持 60 %以上的透过率。

(4) 立方 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的晶格常数随着 Zr^{4+} 离子取代比例的增加而增大。均为间接带隙半导体，费米能级附近的态密度主要是 $\text{O}-2\text{p}$, $\text{Ti}-3\text{d}$ 和 $\text{Zr}-4\text{d}$ 轨道

贡献的，电子跃迁主要发生在从价带中的 O-2p 轨道向导带中的 Ti-3d 和 Zr-4d 轨道跃迁。由于导带中 Zr-4d 轨道所处的能量高于 Ti-3d 轨道，所以随着取代比例增加，带隙宽度呈增大的趋势。带隙越大，吸收边能量越高，也就可透过更高能量的光。计算模拟立方无序结构的钡基复合钙钛矿制备的陶瓷薄片均具有高折射率和较低反射率的特点，存在一定的色散现象。在红外波段的透过率相当稳定。可见光波段只有 BaZrO₃ 由于其宽带隙的特点可以在红外波段至可见光中黄色光(2.10 ~ 2.17 eV)保持高于 50 %以上的透过率。

(5) 基于上述四点总结可以得出钡基复合钙钛矿陶瓷的光学性质实验改性思路：其一进行取代的 B 位元素的 d 轨道电子充满程度越高，光学带隙越大；其二若进行取代的 B 位元素的 d 轨道未占据态所处的能量高于原有的被取代元素的 d 轨道未占据态能量，随着取代比例 x 的增加，会使光学带隙增大；其三可以在实验中通过控制制备工艺调控陶瓷中的高对称相和低对称相的比例，低对称相的比例越多则光学带隙越小。由于本论文研究的钡基复合钙钛矿材料良好的结构容忍性和丰富的结构变化，上述实验改性思路具有一定可行性，以发展钡基复合钙钛矿陶瓷为基质稀土掺杂在光谱调制领域的应用。

7.2 展望

本文对部分钡基复合钙钛矿的电子结构和光学性能进行计算，以期从理论上找到从理论角度分析其结构、组分和光学性能的关系，得出作为稀土发光基质的钡基复合钙钛矿陶瓷设计规律。然而自己学力不足，工作所涉有限，诸多不足之处留待进一步开展工作修正。

(1) 限于毕业设计时间有限只初步分析了组分结构、电子结构和光学性能三者的关系，得到简单的规律和并总结得到了一些浅显的结论。然而时间仓促，参数设置来不及进一步论证与调整，结果来不及仔细分析。如 SC 方法建模立方 Ba(B'_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 遗漏了 1 × 2 × 3 超晶胞模型，因对称性引入的误差可能于 3 × 3 × 1 超晶胞相当，此方式从计算和性质研究角度上而言可能更加简单；在分析电子跃迁行为预测分析部分的工作内容可能存在分析误差，而受计算方法引入误差影响而无法反推检验中可能存在的错误，还请后来者多多注意分析中可能存在的错误。

(2) 限于计算方法而引入了误差：CASTEP 软件中只允许使用非混合原子的晶格模型计算光学性质，使用 SC 方法建立晶格模型，以实现取代而导致了对称性变化，从而影响了电子结构；CASTEP 用于计算光学性质是基于直接跃迁，而计算得出的电子结构均为间接带隙半导体。真实的跃迁行为与软件所计算的跃迁行为不一致必然引入误差，导致计算结果与真实情况有所区别。在之后的工作中可以采用更先进的理论和精度更高的计算手段来修正误差。

(3) 限于研究角度：本文着眼于晶格结构-电子结构-光学性能三者关系的讨论。而体系的组分同样影响着晶格结构，电子发生间接跃迁过程有声子参与，有待进一步计算各个体系声子谱进行讨论，以更加真实呈现材料本征光学性质。

(4) 缺少实验验证计算结果：本文中对比数据是基于 Material Project 计算数据库而非实验结果。虽然第一性原理计算可对材料设计提供指导性意见，但是最终还需经过实验的检验，及时修正计算中产生的误差。

参考文献

- [1] Jain A, Hautier G, Ong S P, et al. New opportunities for materials informatics: Resources and data mining techniques for uncovering hidden relationships [J]. Journal of Materials Research, 2016, 31(8): 977-994.
- [2] Takahashi K, Tanaka Y. Material synthesis and design from first principle calculations and machine learning [J]. Computational materials science, 2016, 112: 364-367.
- [3] 王涛, 胡双林. 材料科学中的高性能计算 [J]. Journal of Frontiers of Computer Science and Technology, 2017, 11(2): 185-193.
- [4] Zhang T, Jiang Y, Song Z, et al. Catalogue of topological electronic materials [J]. Nature, 2019, 566(7745): 475.
- [5] 任国浩. 无机闪烁晶体的发展趋势 [J]. 人工晶体学报, 2012 (S1): 184-188.
- [6] 洪广言. 稀土发光材料的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2015, 44(10): 2641-2651.
- [7] Coble R L. Transparent alumina and method of preparation: U.S. Patent 3,026,210 [P]. 1962-3-20.
- [8] Maiman T H. Stimulated Optical Radiation in Ruby [J]. Nature, 1960, 187(4736): 493-494.
- [9] Hatch S E, Parsons W F, Weagley R J. Hot-pressed polycrystalline CaF₂: Dy²⁺ laser [J]. Applied Physics Letters, 1964, 5(8): 153-154.
- [10] Ikesue A, Kamata K. Microstructure and optical properties of hot isostatically pressed Nd: YAG ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(7): 1927-1933.
- [11] Qi Y, Zhu X, Lou Q, et al. Nd: YAG ceramic laser obtained high slope-efficiency of 62 % in high power applications [J]. Optics Express, 2005, 13(22): 8725-8729.
- [12] Tanzi E L, Alster T S. Long-pulsed 1064-nm Nd: YAG laser-assisted hair removal in all skin types [J]. Dermatologic surgery, 2004, 30(1): 13-17.
- [13] Van Eijk C W E. Inorganic-scintillator development [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2001, 460(1): 1-14.
- [14] 李会利. 钇掺杂镥铝石榴石透明陶瓷的制备及其闪烁性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2006.
- [15] Chen X, Hu Z, Dai J, et al. The influence of air annealing on the microstructure and scintillation properties of Ce, Mg: LuAG ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(4): 1805-1813.
- [16] Ohsato H. Functional advances of microwave dielectrics for next generation [J]. Ceramics International, 2012, 38: S141-S146.
- [17] Kaminskii A A, Tanaka N, Eichler H J, et al. Picosecond Raman induced Stokes and anti-Stokes lasing in fine-grained Ba(Sn, Zr, Mg, Ta)O₃ crystalline ceramics with the cubic perovskite structure [J]. Laser Physics Letters, 2007, 4(11): 819.
- [18] Tanaka N, Higuchi Y, Katsume M, et al. Transparent ceramic and method for production thereof, and optical element: U.S. Patent 6,908,872 [P]. 2005-6-21.

- [19] Huang Y, Jiang D, Zhang J, et al. Fabrication of Sn^{4+} doped $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ transparent ceramics by a solid-state reaction method [J]. Ceramics International, 2010, 36(5): 1615-1619.
- [20] Kurokawa H, Shirakawa A, Tokurakawa M, et al. Broadband-gain Nd^{3+} -doped $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ ceramic lasers for ultrashort pulse generation [J]. Optical Materials, 2011, 33(5): 667-669.
- [21] 石映曦. 改性 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 透明陶瓷的制备与性能研究 [D]. 湖北: 武汉理工大学, 2014.
- [22] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, 1976, 32(5): 751-767.
- [23] Yu Z, Ang C, Guo R, et al. Piezoelectric and strain properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics [J]. Journal of applied physics, 2002, 92(3): 1489-1493.
- [24] 代亚东. $\text{Ba}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ 微波介质陶瓷介电性能的第一原理研究 [D]. 湖北: 武汉理工大学, 2009. DOI:10.7666/d.y1559805.
- [25] 魏宾. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 复合钙钛矿的晶体结构与光学性质 [D]. 湖北: 武汉理工大学, 2016.
- [26] King-Smith R D, Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids [J]. Physical Review B, 1993, 47(3): 1651.
- [27] Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. Reviews of Modern Physics, 2001, 73(2): 515.
- [28] Resta R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach [J]. Reviews of modern physics, 1994, 66(3): 899.
- [29] Ghosez P. First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate [J]. Doctor Thesis, Universite Catholique de Louvain, 1997.
- [30] Gonze X, Lee C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory [J]. Physical Review B, 1997, 55(16): 10355.
- [31] Veithen M, Gonze X, Ghosez P. Electron localization: Band-by-band decomposition and application to oxides [J]. Physical Review B, 2002, 66(23): 235113.
- [32] Cockayne E. Comparative dielectric response in CaTiO_3 and $\text{CaAl}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ from first principles [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(3): 1459-1468.
- [33] Khenata R, Sahnoun M, Baltache H, et al. First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO_3 and BaZrO_3 under hydrostatic pressure [J]. Solid state communications, 2005, 136(2): 120-125.
- [34] Cavalcante L S, Longo V M, Zampieri M, et al. Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZrO_3 powders [J]. Journal of applied physics, 2008, 103(6): 063527.
- [35] Zahedi E, Hojaberdi M, Bekheet M F. Effective masses, electronic and optical properties of (111)-layered B-site deficient hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{M}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$): a DFT study using HSE06 [J]. RSC Advances, 2016, 6(66): 61150-61161.

- [36] 杨丽娟, 崔磊, 张兆慧, 等. BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 电子结构, 力学和光学性质的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30(006): 1011-1016.
- [37] 沈杰, 魏宾, 周静, 等. Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 电子结构第一性原理计算及光学性能研究 [J]. 物理学报, 2015, 64(21): 217801-217801.
- [38] Toll J S. Causality and the dispersion relation: logical foundations [J]. Physical Review, 1956, 104(6): 1760.
- [39] Fox A M. Optical Properties of Solids [M]. Oxford University Press, 2001.
- [40] Siegman A E. Lasers [M]. University Science Books, 1986.
- [41] Griffiths D J. Introduction to Quantum Mechanics [M]. Cambridge University Press, 2016.
- [42] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864.
- [43] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133.
- [44] 江建军, 缪灵, 梁培, 等. 计算材料学——设计实践方法 [M]. 高等教育出版社, 2010.
- [45] Okhotnikov K, Charpentier T, Cadars S. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals [J]. Journal of cheminformatics, 2016, 8(1): 17.
- [46] Bellaiche L, Vanderbilt D. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites [J]. Physical Review B, 2000, 61(12): 7877.
- [47] De Gironcoli S, Giannozzi P, Baroni S. Structure and thermodynamics of Si_xGe_{1-x} alloys from ab initio Monte Carlo simulations [J]. Physical review letters, 1991, 66(16): 2116.
- [48] Marzari N, de Gironcoli S, Baroni S. Structure and phase stability of Ga_xIn_{1-x}P solid solutions from computational alchemy [J]. Physical review letters, 1994, 72(25): 4001.
- [49] Papaconstantopoulos D A, Pickett W E. Tight-binding coherent potential approximation study of ferromagnetic La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ [J]. Physical Review B, 1998, 57(20): 12751.
- [50] Ramer N J, Rappe A M. Virtual-crystal approximation that works: locating a compositional phase boundary in Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ [J]. Physical Review B, 2000, 62(2): R743.
- [51] Jain A, Ong S P, Hautier G, et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation [J]. Apl Materials, 2013, 1(1): 011002.
- [52] Setyawan W, Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools [J]. Computational materials science, 2010, 49(2): 299-312.
- [53] Marzari N, Vanderbilt D, Payne M C. Ensemble density-functional theory for ab initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators [J]. Physical review letters, 1997, 79(7): 1337.
- [54] Persson K. Materials Data on Ba₃MnNb₂O₉ (SG: 164) by Materials Project [BD/OL]. The United States. (2014-7) [2019-5-1]. <https://materialsproject.org/materials/mp-638406/>
- [55] Materials Project. Materials Data on Ba₃CoNb₂O₉ by Materials Project [BD/OL]. The United States. (2014-7) [2019-5-1] <https://materialsproject.org/materials/mp-600864/>

- [56] Persson K. Materials Data on Ba₃Nb₂ZnO₉ (SG: 164) by Materials Project [BD/OL]. The United States. (2014-7) [2019-5-1]. <https://materialsproject.org/materials/mp-7249/>
- [57] 顾俊星. 铁电材料的光学及输运性质的研究和应用[D]. 北京: 中国科学院大学 (中国科学院物理研究所), 2017.
- [58] Bruno T J, Svoronos P D N. CRC handbook of fundamental spectroscopic correlation charts[M]. CRC Press, 2005.
- [59] Persson K. Materials Data on BaNbO₃ (SG:221) by Materials Project [BD/OL]. The United States. (2016-2) [2019-5-1]. <https://materialsproject.org/materials/mp-3020/>, doi = 10.17188/1204615
- [60] Persson K. Materials Data on BaTiO₃ (SG: 221) by Materials Project [BD/OL]. The United States. (2014-7) [2019-5-1]. <https://materialsproject.org/materials/mp-2998/>
- [61] Materials Project. Materials Data on Ba₄Zr₃TiO₁₂ by Materials Project [BD/OL]. The United States. (2014-7) [2019-5-1]. <https://materialsproject.org/materials/mp-1228038/>
- [62] Persson K. Materials Data on BaZrO₃ (SG: 221) by Materials Project [BD/OL]. The United States. (2014-7) [2019-5-1]. <https://materialsproject.org/materials/mp-2998/>
- [63] Nussbaum A. Crystal symmetry, group theory, and band structure calculations [M]. Solid State Physics. Academic Press, 1966, 18: 165-272.

致 谢

本论文是在陈文老师和沈杰老师的悉心指导下完成的。毕业设计的选题与我在中国科学院物理所面试时抽到的题目类似——为什么绝缘体对可见光透明？当时自己的回答并非让我满意，感谢有机会再次面对这个问题，可以用整个学期的时间仔细思考和研究这个问题，做到我还能接受的完成度。我非常感谢沈杰老师，无论是教学还是毕业设计环节，亦或是我在生活中遇到的困惑，总能够耐心的回答解释。感谢武汉理工大学自由开放的学习风气，感谢四年中负责材料物理方向教学工作的全体老师以及我旁听过课程的理学院老师们，你们的付出总能让我遇到困难而思路断开时找到解决问题灵感，可竭尽自己所学完成这篇论文。

感谢信息功能材料实验室中理论计算讨论小组中的李航、徐张满仓、杨庭强、姚晓萍等师兄师姐在理论计算方面对我的帮助。其中我最想感谢的是杨庭强师兄，不仅为我腾出了一个工位可以让我非常专心的工作和学习，而且在繁忙的博士毕业季中抽出大量的时间和精力指导我修改和完善开题报告，实验设计参数调试，还在我焦虑紧张的时候带我出去散步调整心态。师兄与我研究主题完全不一样，也正因如此可以从博士的视角，客观的批评指出很多我在实验设计和计算中所忽略的细节，我们也可以毫无顾忌放开思维去讨论这些问题，让我可以将论文的每一部分完成好。感谢徐张满仓师兄和姚晓萍师姐不辞麻烦的帮我提交计算任务，指导我诊断错误、调试参数以及修改毕业论文。

感谢一直陪伴在我身边的同学和朋友。非常感谢樊灵锐、黄毛蔚、张艺檬、张臻琢和周浩然，在学习之余的聚餐和畅聊之中让我感到朋友之间的默契与心安。感谢我的父母一直在背后支持我，让我永远觉得心有所归。感谢随时待命陪伴我完成论文的外星人笔记本、戴尔显示器、索尼电子纸、空调和 24 小时营业的麦当劳，我单方面宣布它们成为我论文的独家赞助商。

最后我要感谢每一个读到这里的人。这篇论文很普通，得出的结论存在一定误差，叙述分析甚至有一点冗长无聊。但是希望你们可以感受到这篇论文背后作者尽力想解释清楚每一点的心情，希望论文中的某一部分值得你们参考或者为你们提供解决问题的小小灵感。再次感谢你们！

熊 峰
2019 年 5 月
于未来城麦当劳旁的马房山顶

附录 I

论文所用原材料费用一览表

序号	材料名称	类别†	规格	单价(元)	实际用量	小计(元)	备注‡
1	服务器机时	耗材	20 core/node	0.05 /(core*hour)	3000 h*node	3000	安全
原材料总费用(元)						3000	

† “类别”可填写化学药品、气体（如氮气、氩气、合成空气、氢气等）、耗材（含烧杯、烧瓶、试样瓶、离心管等玻璃或塑料器皿）、劳保用品（含实验服、防护眼镜、手套等）等。

‡“备注”填写所用原材料是否是危险化学品（如有毒性、腐蚀性、可燃性等）。

附录 II

论文测试及分析费用一览表

序号	测试/分析项目	单价(元)	测试地点*	测试样品数量	费用小计(元)
1	无				
测试及分析总费用(元)					0

* “测试地点”填写测试或分析项目的完成部门，包括校内（如材料研究与测试中心、××实验室/课题组）和校外。