

Electronic Structures and Optical Properties of the Oxygen-Deficient SrTiO₃ from First-Principles Calculation

Qingyuan Chen, Yao He*

Department of Physics, Yunnan University, Kunming

Email: yhe@ynu.edu.cn

Received: Sep. 1st, 2014; revised: Sep. 8th, 2014; accepted: Sep. 15th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

Abstract

In recent years, perovskite oxides attracted widely attention due to its unique structure and the chemical and physical properties. SrTiO₃ (hereinafter referred to STO) is a kind of typical perovskite oxides. It has the characteristics of typical perovskite structure, and its high dielectric constant, low dielectric loss and good thermal stability made it easier to attract more attentions. In this paper, we investigate the electronic and optical properties of STO using LDA + U method. We found that this method predicts more accurate band gap for STO. The oxygen vacancy induced local defect state and new absorption band, which enhanced the efficiency of absorption in the visible region.

Keywords

First-Principles Calculation, SrTiO₃, Defect, Electronic Structure, Optical Properties

具有氧缺陷的SrTiO₃的电子结构和光学性质的第一性原理研究

陈清源, 何 焱*

云南大学物理科学技术学院, 昆明

*通讯作者。

Email: [*yhe@ynu.edu.cn](mailto:yhe@ynu.edu.cn)

收稿日期: 2014年9月1日; 修回日期: 2014年9月6日; 录用日期: 2014年9月15日

摘要

近年来, 钙钛矿型氧化物由于其具有独特的结构以及丰富的物理化学性质而受到广泛的关注。SrTiO₃(以下简称STO)是一种典型钙钛矿型氧化物, 具有典型钙钛矿结构所具有的特点, 并且其较高的介电常数、低介电损耗及良好的热稳定性使其备受关注。本文针对其结构特性及光学性质运用了第一性原理进行了研究, 发现运用LDA + U方法能够更准确地描述其电子结构, 获得与实验值更加吻合的禁带宽度。在此基础上, 我们能够准确地预言, 通过氧缺陷能够引入缺陷态, 并在吸收谱中引入新的吸收带, 实现对可见光的有效利用。

关键词

第一性原理计算, SrTiO₃, 缺陷, 电子结构, 光学性质

1. 引言

SrTiO₃(下简称 STO)具有丰富而特殊的特性, STO 具有典型的钙钛矿型结构所具备的特点, 使其成为了一种具有广泛用途的电子功能陶瓷材料, 它的优点有介电常数高、介电损耗低、热稳定性好等。在电子、机械和陶瓷工业上有着广泛地应用, 在室温条件下, SrTiO₃ 属于立方晶系, 是一种典型的 ABO₃ 型钙钛矿复合氧化物。

STO 晶体是一种具有宽禁带的半导体材料(带隙为 3.25 eV [1] [2]), 光催化活性很好, 并具有独特的电磁性质和氧化还原催化活性, 被广泛的应用在光催化分解水制氢、光催化降解有机污染物和光化学电池等光催化领域。但是其较大带隙(3.25 eV)导致其只能吸收紫外光, 限制了其对太阳光的有效利用。利用其产生的缺陷减小其带隙是使其具有可见光响应的有效手段, 在STO中的氧缺陷可以形成亚带隙能级, 亚带隙能级可以更多的响应可见光, 更多的利用可见光能量, 提高其光子利用率。

本文运用第一性原理计算对 STO 进行模拟计算, 在计算过程中我们采用 LDA + U [3]方法对带隙进行修正。在此基础上对其电子结构以及光学性质进行研究。并本着提高其光子利用率为目标, 重点研究氧缺陷时 SrTiO_{2.875} 的光学性质。

2. 模型

本文所有计算由 VASP 软件包完成[3] [4]。VASP 是基于密度泛函理论的第一性原理量子力学程序。在密度泛函理论框架下, 采用平面投影缀加波(projector augmented wave, PAW)处理价电子的相互作用[5] [6], 电子关联相互作用采用基于广义梯度近似(GGA)的PBE 泛函[1]。本文将 Sr 的 4p⁶5s², Ti 的 3p⁶3d²4s², O 的 2s²2p⁴ 电子视为价电子来处理。所有计算中选取平面波截断能为 400 eV。对原子结构优化的标准为原子间的作用力不大于 0.01 eV/Å。

无缺陷的 STO 晶体属于 Pm3m 空间群, 为立方晶系, 实验晶格常数为 a = 0.39051 nm。如图 1 所示, 在一个原胞中包含一个 Ti 原子, 一个 Sr 原子和三个氧原子。其中 Ti 位于立方原胞中心, Sr 位于立方顶点, O 位于面心。本文经过原子结构弛豫后得到的晶格常数为 a = 0.3905 nm, 与试验吻合得比较好。

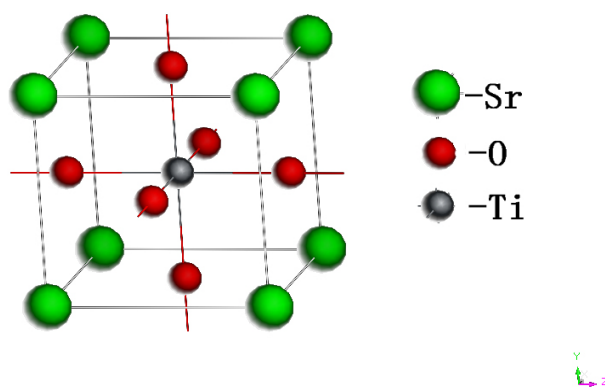


Figure 1. The cell structure of perfect STO
图 1. 无缺陷 STO 单胞结构

3. 结果与讨论

3.1. 具有氧缺陷的 STO 电子结构及光学性质的研究

在 LDA + U 方法下无缺陷单胞 STO 的禁带宽度和电子态密度都和实验值吻合很好，由此证明我们采用的 LDA + U 方法得当。且在 STO 的缺陷中，氧缺陷是最容易出现和存在的，所以下面我们只着重研究氧缺陷态 STO 的电子结构和光学特性。

为了减小缺陷带来的分子内部的相互作用，使计算更为准确，我们采取了如图 2 的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构进行研究。

采用 $2 \times 2 \times 2$ 的包含 40 个原子的超晶胞模拟无限大的晶体，通过移去一个氧的办法产生相应的空位，形成 SrTiO_{2.875} 体系。优化过程中选用 paw-pbe 赝势方法，截断能取 400 eV，进行离子弛豫时，收敛标准为原子间作用力不大于 0.01 eV/Å，布里渊区积分采用 Monkhorst-pack 型的 k 点网格。采用的高对称 K 点走向为 X→R→M→G→R。

3.1.1. LDA + U 方法下 SrTiO₃ 电子结构研究

首先用 LDA + U 方法计算无缺陷 SrTiO₃ ($2 \times 2 \times 2$) 总态密度和能带图，如图 3 所示。

我们选取实验时的晶格常数 $a = 0.3905$ nm，并用 LDA + U 方法进行计算，近似方式选择 Dudarev 近似方式。其中 $J = 0.64$ ，并选取不同的 U 值对 LDA + U 方法进行测试[6] [7]。随着 U 值得改变，带隙宽度接近实验值，带隙宽度为 3.27 eV。与实验 3.25 eV 符合的比较好。故下面我们以此为基础来进行进一步分析。

下面我们将和具有氧缺陷时的能带结构作比较。

3.1.2. LDA + U 方法下 SrTiO_{2.875} 电子结构研究

我们从 STO 的电子结构出发，首先计算了有缺陷的 SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) 态密度及能带图以及分波态密度，见图 4-6。

由以上几幅态密度和能带图我们可以分析得到：

1) 与无缺陷的 STO 相比，氧缺陷的存在很明显的在禁带中出现了缺陷能级，它清楚地表现在能带图和态密度图中的 0 eV 附近。

2) SrTiO_{2.875} 体系的导带底主要是由 Ti3d 电子占据，价带顶主要由 O2p 电子占据。

3) 由于 O 空位的存在，Ti 的分波态密度在导带底费米能级附近有较大的变化。SrTiO_{2.875} 体系中费米能级进入了导带，O 空位的存在使 STO 由绝缘性变成 n 型半导体。

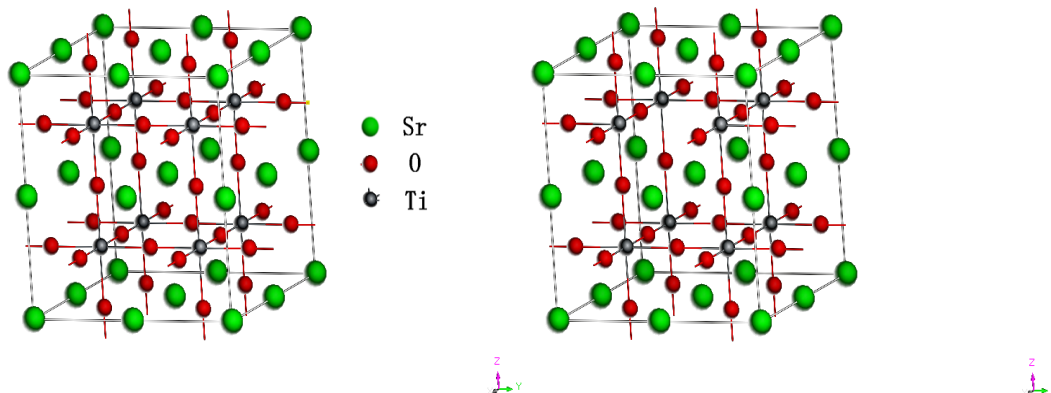


Figure 2. The supercell structure of $2 \times 2 \times 2$ STO: left is perfect STO model and right is SrTiO_{2.875} model
图 2. 左图是 perfect 无缺陷模型 右图是氧空位模型

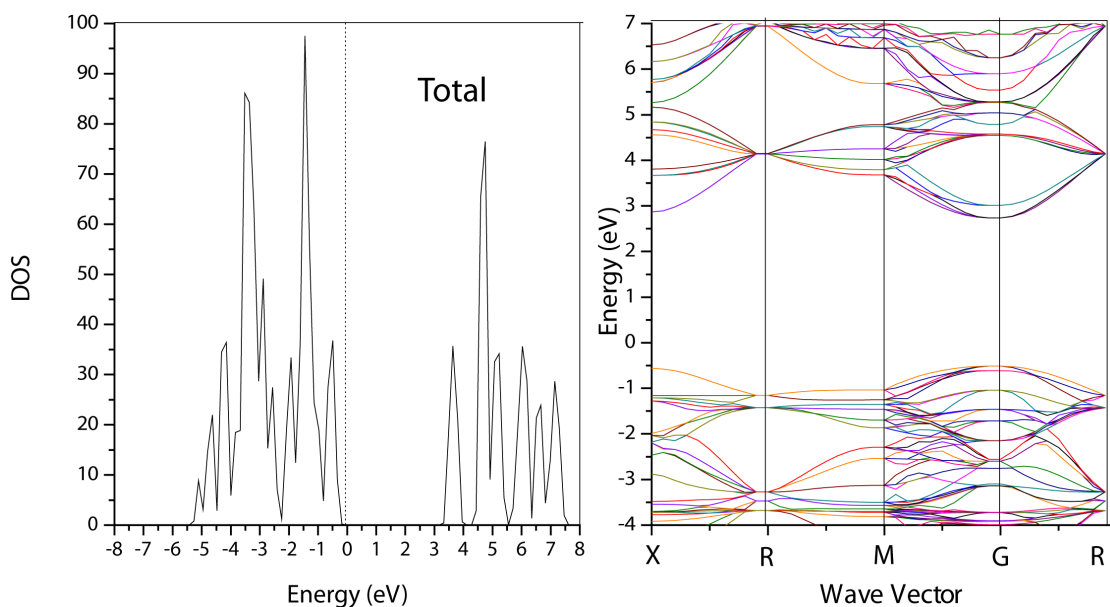


Figure 3. Density of states and band structure figure of perfect $2 \times 2 \times 2$ STO supercell's figure by LDA + U method
图 3. LDA + U 方法下 SrTiO₃ ($2 \times 2 \times 2$) 的总态密度以及能带

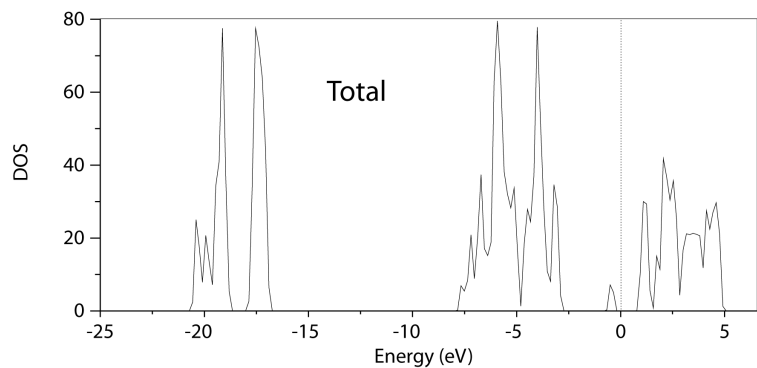


Figure 4. Density of states of defect $2 \times 2 \times 2$ SrTiO_{2.875} supercell's figure by LDA + U method
图 4. LDA + U 方法下 SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) 的总态密度

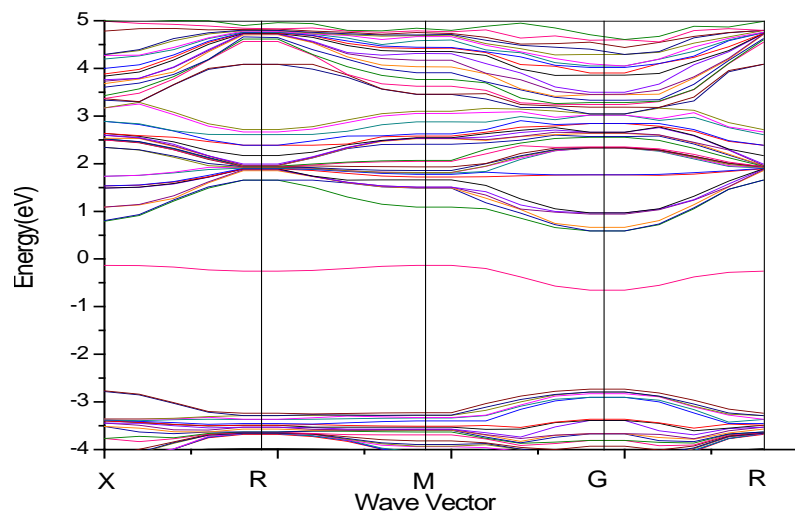


Figure 5. Band structure of defect $2 \times 2 \times 2$ SrTiO_{2.875} supercell's figure by LDA + U method

图 5. LDA + U 方法下 SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) 的能带

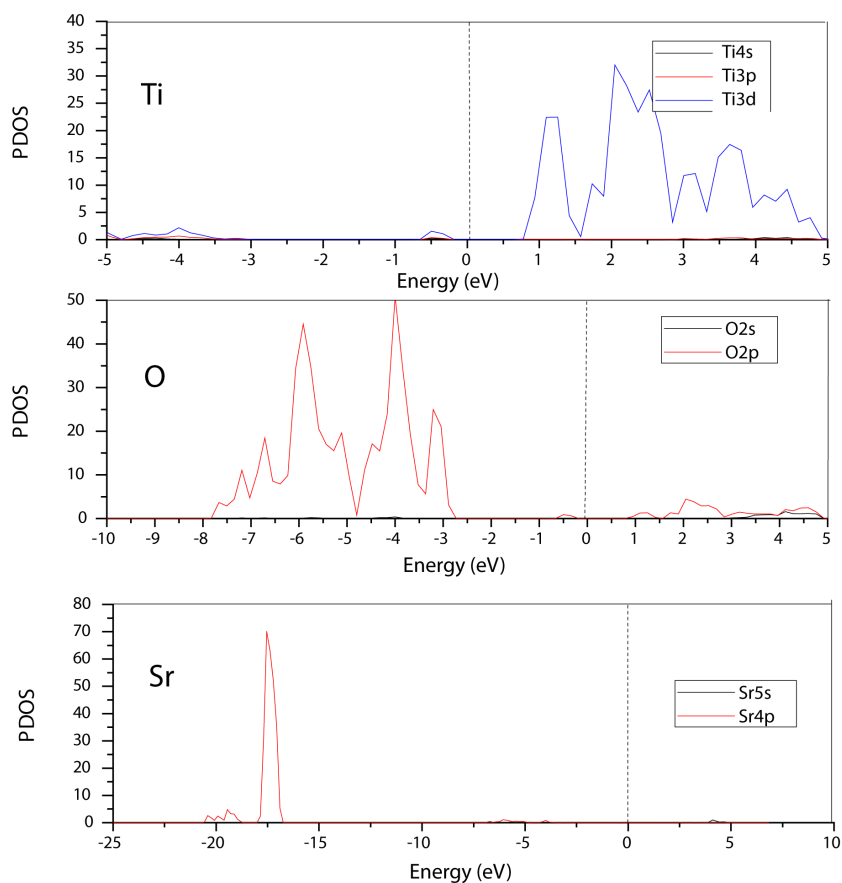


Figure 6. Partial density of states of O defect STO's figure by LDA + U method

图 6. LDA + U 方法下 SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) 的分波态密度

4) 费米能级下方的缺陷能级主要由 Ti 原子的 3d 态电子占据, 同时 Ti 的 4s,3p 态也有一定影响; 氧原子 2p 态电子也有少量占据缺陷能级, 但是贡献都较小, 可以忽略[8]-[12]。

3.2. LDA + U 方法对 STO 光学性质的研究

3.2.1. LDA + U 方法对无缺陷 STO 光学性质的研究

首先我们用 LDA + U 方法研究 $2 \times 2 \times 2$ 的无缺陷的 STO 的光学性质, 见图 7。

图 7 左边是 LDA + U 方法研究的 STO 介电函数图, 可以看出: 当频率为零或很低时, 介电函数的虚部 $\varepsilon_2 = 0$, 静态介电常数 $\varepsilon(0) = 4.585$, 随着频率增加, 介电函数取复数形式(虚部不为 0), 对于 STO 来说, 能量大于能隙 3.27 eV 后 $\varepsilon_2 \neq 0$ 。

右图则是吸收系数与光子能量之间的关系曲线。从图可以看出, 当光子能量在 0~3.27 eV 之间时, STO 几乎不存在吸收; 即 STO 仅仅只对紫外光有吸收, 而对可见光没有吸收利用, 其对光子的利用率较低, 正是基于这样的结果我们下面引入氧缺陷, 目的在于提高 STO 对于光子的利用率。

3.2.2. LDA + U 方法对氧缺陷 STO 光学性质的研究

下面我们用 LDA + U 方法研究 $2 \times 2 \times 2$ 的具有氧缺陷 STO 的光学性质, 见图 8。

可以分析得到:

图 8(a): LDA + U 方法研究的 SrTiO_{2.875} 介电函数图, 可以看出当频率为零或很低时, 介电函数的虚部 $\varepsilon_2 = 0$, 静态介电常数 $\varepsilon(0) = 5.188$, 随着频率增加, ε_1 也快速增加, 同时在 1.47 eV 处达到第一个峰值, 介电函数取复数形式(虚部不为 0), 虚部 ε_2 代表介质损耗, 它是由于分子的电极化过程跟不上外场变化而引起的。对于 SrTiO_{2.875} 来说, 能量大于 0.98 eV 后 $\varepsilon_2 \neq 0$, SrTiO_{2.875} 的吸收边为 0.98 eV。介电函数虚部的主要的峰值出现在 1.47 eV, 3.43 eV, 4.91 eV, 7.86 eV, 9.33 eV 和 22.11 eV, 结合能带图和分波态密度图可以看出, 第一个峰和第二个峰是缺陷能级的 Ti3d 和 O2p 电子向导带的跃迁, 第三主要价带顶电子 O2p 电子到缺陷能级的跃迁, 第四到第五个主要是 O2p 电子到导带 Ti3d 的跃迁, 最后一个峰主要是 Sr4p 和 O2s 电子到缺陷能级的跃迁所致。由图可以看出它在低能量时多出了两个峰值。

折射率 $N = n + ik$ 与 ε 之间存在 $\varepsilon_2 = 2nk$, $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ 的关系。从图 8(a)和图 8(b)对应曲线来看, 静态折射率为 2.27, 且在 1.47 eV, 3.43 eV 处的峰值为缺陷所引起的。

反射率与折射率 n 、 k 之间的关系如下: $R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon - 1} - \sqrt{\varepsilon + 1}}{\sqrt{\varepsilon - 1} + \sqrt{\varepsilon + 1}} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$, 从图 8(c) 可看出, 光子能量在 0~0.98 eV 之间, k 接近 0, R 主要是由静态折射率引起的。 R 的第一个峰值出现在 1.47 eV, R 在 1.47 eV 和 3.43 eV 出现的峰值对应的 n 的峰值出现在 1.47 eV 和 3.43 eV, 此时反射率增加是缺陷带吸收了部分波长的光引起的[13]-[18]。

为了更好地观察吸收系数, 我们将上图 d 进行放大, 见图 9。

在吸收谱图 9 中可以看出该图是吸收系数与光子能量之间的关系曲线。当光子能量在 0~0.98 eV 之间时, 具有氧缺陷的 STO 几乎不存在吸收; 光子能量在 0.98~3.93 eV, 吸收系数的极大值出现在 1.47 eV、3.43 eV 附近。1.47 eV, 3.43 eV 处的峰值为缺陷所引起的。结合图 8(a), 可以知道这两个吸收峰是由缺陷能级 Ti3d 和 O2p 的电子向导带的跃迁引起的, 而第三个 4.91 eV 处的峰是由价带顶 O2p 电子到缺陷能级的跃迁引起的, 在 3.93~15.23 eV 之间的能量范围时, 材料又出现明显的吸收过程, 这个过程与无缺陷的分析基本一致, 由此可知缺陷能级可以使得 STO 除了吸收紫外光还能更多的响应可见光, 更多的利用可见光, 使光子利用率提高。

4. 结论

本工作根据第一性原理运用 LDA + U 方法研究了 STO 材料的电子结构以及光学性质, 对其能带、态密度、介电函数、折射率、反射率、吸收系数进行了分析。计算并得到了与实验值吻合的结果。并着重研究了具有氧缺陷的 STO 材料的电子结构和光学特性, 发现无缺陷的 STO 只能响应紫外光, 而具有

氧缺陷的 SrTiO_{2.875} 能够响应可见光。得到了氧缺陷的 STO 可以更多的响应可见光，更多的利用可见光能量，使光子利用率提高的结论。例如在基于 STO 的光催化分解水制氢、光催化降解有机污染物和光化学电池等光催化领域，可以通过在 STO 中引入氧缺陷提高光催化分解制氢效率、光催化降解效率及光电转化效率等。

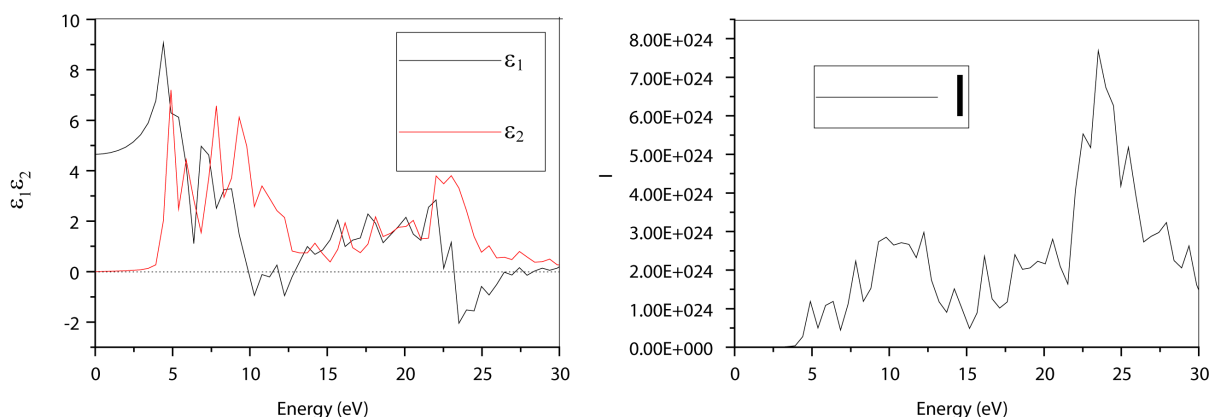


Figure 7. The left figure black and red lines represent our calculated real and imaginary parts of dielectric function $\epsilon(\omega)$ respectively of perfect STO ($2 \times 2 \times 2$) by LDA + U method. The right figure is the adsorption coefficient I of perfect STO ($2 \times 2 \times 2$) by LDA + U method

图 7. LDA + U 方法下纯 STO ($2 \times 2 \times 2$) 的复介电函数图

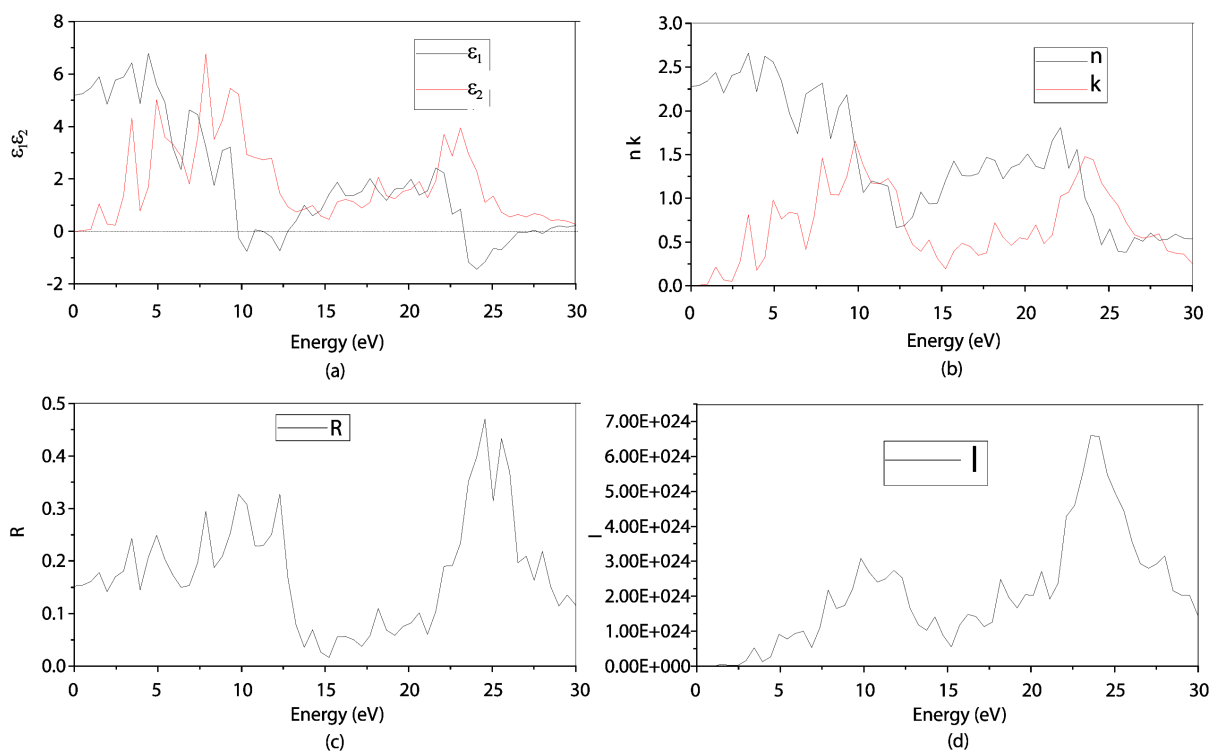


Figure 8. (a): The black and red lines represent our calculated real and imaginary parts of dielectric function $\epsilon(\omega)$ respectively of O defect SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) by LDA + U method; (b): The black and red lines represent our calculated real and imaginary parts of refractive index respectively of O defect SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) by LDA + U method; (c): Optical spectra of the reflectivity R of O defect SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) by LDA + U method; (d): Optical spectra of the adsorption coefficient I of O defect SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) by LDA + U method

图 8. LDA + U 方法下 SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) 的介电函数(a)、折射率(b)、反射率(c)、吸收系数(d)

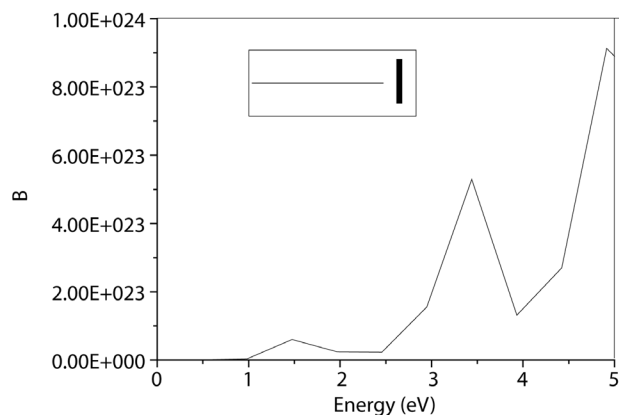


Figure 9. Optical spectra of the adsorption coefficient I of O defect SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) by LDA + U method
图 9. LDA + U 方法下 SrTiO_{2.875} ($2 \times 2 \times 2$) 放大后的吸收系数图

致谢

本课题由国家自然科学基金(10804095, 61066005, 11164032)和教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-1080)资助。感谢云南大学高性能计算中心的支持。

参考文献 (References)

- [1] T. Tanaka, K. Matsunaga, Y. Ikuhara, et al. (2003) First-principles study on structures and energetics of intrinsic vacancies in SrTiO₃. *Physical Review B*, **68**, Article ID: 205213.
- [2] Van Benthem, K., Elsasser, C., French, R. (2001) Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, **90**, 6156.
- [3] Kresse, G. and Furthmuler, J. (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, **54**, 11169-11186.
- [4] Kresse, G., Furthmuler, J. (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, **6**, 15-50.
- [5] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868.
- [6] Anisimov, V., Zaanen, J. and Andersen, O. (1991) Band Theory and Mott Insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, **44**, 943-954.
- [7] Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., et al. (1998) Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Physical Review B*, **57**, 1505.
- [8] An, H.-S., Cuong, D.D., Lee, J.C. et al. (2006) LDA+U Study on Fully Relaxed LaTiO₃ and (SrTiO₃)_m(LaTiO₃)_n Superlattice Structures. *Journal of the Korean Physical Society*, **49**, 1536-1542.
- [9] Kowalczyk, S., McFeely, F., Ley, L., et al. (1977) The electronic structure of SrTiO₃ and some simple related oxides (MgO, Al₂O₃, SrO, TiO₂). *Solid State Communications*, **23**, 161-169.
- [10] Battye, F., Höchst, H. and Goldmann, A. (1976) Photoelectron studies of the BaTiO₃ and SrTiO₃ valence states. *Solid State Communications*, **19**, 269-271.
- [11] Luo, W., Duan, W., Louie, S., et al. (2004) Structural and electronic properties of n-doped and p-doped SrTiO₃. *Physical Review B*, **70**, Article ID: 214109.
- [12] Guo, X., Chen, X., Sun, Y., et al. (2003) Electronic band structure of Nb doped SrTiO₃ from first principles calculation. *Physics Letters A*, **317**, 501-506.
- [13] 徐新发, 邵晓红 (2009) Y 掺杂 SrTiO: 晶体材料的电子结构计算. *物理学报*, **3**, 1908-1916.
- [14] 赵庆勋, 温梦仙, 王书彪, 等 (2009) BiFeO₃ 及 Bi₂FeCrO₆ 的电子结构和光学特性. *人工晶体学报*, **37**, 6.
- [15] 李沛娟, 周薇薇, 唐元昊, 等 (2010) CeO₂ 的电子结构, 光学和晶格动力学性质第一性原理研究. *物理学报*, **59**, 5.

- [16] 王渊旭, 王春雷, 钟维烈, 等 (2003) SrHfO₃ 和 SrTiO₃ 光学特性的第一性原理研究. *物理学报*, **53**, 1000-3290.
- [17] Zhong, Z.C. and Kelly, P.J. (2008) Electronic-structure induced reconstruction and magnetic ordering at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *EPL*, **84**, 27001.
- [18] Servoin, J.L., Lupsin, Y. and Gervais, F. (1980) Infrared dispersion in SrTiO₃ at high temperature. *Physical Review B*, **22**, 5501.