

**FERROELEKTRYCZNE PRZEJŚCIE FAZOWE
W KRYSZTALE TYTANIANU BARU.
OBLICZENIA *AB INITIO* METODĄ FP-LAPW
Cz. I. ANALIZA ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ**

ANDRZEJ KOLEŻYŃSKI

***FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN BARIUM TITANATE CRYSTAL.
FP-LAPW AB INITIO CALCULATIONS
PART I. ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION ANALYSIS***

Abstract

In this paper, the results of the ferroelectric phase transition simulation in barium titanate, by means of ab initio calculations, using FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) method (Wien97 program) are presented. The paper consists of two parts - in the first one here, the detailed analysis of the calculated energy eigenvalues, potential energy terms, electron populations and electron density distribution together with their changes during gradual crystal cell deformation from regular Fm-3m paraelectric, to P4mm tetragonal ferroelectric barium titanate phase are analyzed. The obtained results are in agreement with our previous crystal-chemical analysis (Tkacz-Śmiech et al. 2003) and show the importance of the charge localization process in region of Ti-O bond along z axis, which leaves the Ti-O bonds lying in xy plane almost intact.

The second part of this paper will be focused mainly on the influence of the ferroelectric phase transition on the changes of the band structure, bands character and DOS and their connection with molecular picture of chemical bond in barium titanate crystal.

1. WSTĘP

Materiały ferroelektryczne, ze względu na różnorodne zastosowania techniczne, są od wielu lat przedmiotem intensywnych badań tak eksperymentalnych, jak i teoretycznych. Jedną z ważniejszych grup materiałów o własnościach ferroelektrycznych tworzą tlenki o strukturze perowskitu (Lines i Glass, 1977), opisane ogólnie wzorem ABO_3 , gdzie A – kationy jedno- i dwuwartościowe, B – kationy metali cztero- i pię-

ciowartościowych. Idealna struktura perowskitu jest bardzo prosta i ma symetrię kubiczną ($m\bar{3}m$), z kationem B w środku komórki, kationami A w narożach i atomami tlenu na środkach ścian sześcianu. Najbardziej niezwykłą cechą tego typu struktur jest ogromna łatwość, z jaką dochodzi w nich do przejść między fazami paraelektryczną i ferroelektryczną.

Mimo wspólnego wzoru chemicznego i identycznej struktury wysokotemperaturowej fazy paraelektrycznej, perowskity wykazują dużą różnorodność



strukturalnych przejść fazowych. Idealna struktura kubiczna posiada szereg niestabilności energetycznych, związanych np. z rotacjami i odkształceniami oktaedru tlenowego, czy też przesunięciem kationów z ich teoretycznych położenia w komórce elementarnej.

Spośród materiałów ferroelektrycznych o strukturze perowskitu, tytanian baru jako pierwszy odkryty tego typu materiał (Shirane i Hoshino, 1951) i stąd niejako modelowy dla całej klasy, należy do najintensywniej badanych. W wysokich temperaturach posiada paraelektryczną strukturę kubiczną (m3m). Podczas obniżania temperatury następują kolejne przemiany fazowe, do struktury o symetrii tetragonalnej (4mm), rombowej (mm2) i romboedrycznej (3m) odpowiednio w temperaturach 393 K, 278 K oraz 183 K. Przemianom tym towarzyszy spontaniczna polaryzacja odpowiednio w kierunkach [001], [011] i [111] komórki kubicznej, w wyniku przesunięć kationu tytanu względem oktaedru tlenowego w tych kierunkach. Każda ferroelektryczna faza wprowadza też niewielkie deformacje komórki elementarnej, które można przedstawić jako efekt rozciągania komórki kubicznej w kierunkach odpowiadających wektorom polaryzacji spontanicznej.

Publikowane dotychczas prace teoretyczne dotyczące obliczeń ab initio skupiały się prawie wyłącznie na fizycznych aspektach przejść fazowych w BaTiO₃ (co poniekąd zrozumiałe, gdy uwzględnimy fakt, że obliczenia te prowadzone były głównie przez fizyków) (Cohen, 1992; Cohen i Krakauer, 1990, 1992; Weyrich, 1990; Weyrich i Madenach, 1990; King-Smith i Vanderbilt, 1992, 1993, 1994) podczas gdy niewiele uwagi poświęcono roli, jaką w przemianach prowadzących do pojawienia się własności ferroelektrycznych, odgrywają wiązania typu σ i π oraz stopniowa lokalizacja ładunku (Tkacz-Śmiech i in. 2000, 2003; Chen i in., 2001).

Pomimo wielu badań, ze względu na bardzo subtelne zmiany struktury podczas przejścia fazowego w perowskitach, szereg kontrowersji dotyczących np. źródeł ferroelektryczności, rodzaju przejść fazowych (z przemieszczeniem lub porządek-nieporządek) między fazami typu para-ferroelektryk, ich związków z chemiczną różnorodnością perowskitów, pozostało wciąż nierozstrzygniętych.

W prezentowanej pracy podjęto próbę symulacji ferroelektrycznego przejścia fazowego pomiędzy fazami regularną i tetragonalną w kryształach tytanianu baru, poprzez wykonanie szeregu obliczeń ab initio (programem WIEN97; Blaha i in., 1999). Dokonano szczegółowej analizy otrzymanych wyników, zarówno z punktu widzenia zmian energii poszczególnych elektronów i energii potencjalnej, populacji elektronów w nienakładających się sferach *muffin-tin* i przestrzeni międzywęzłowej oraz przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej w komórce (w pierwszej

części pracy), jak też struktury pasmowej, charakteru pasm i gęstości stanów (w drugiej części pracy) oraz ich relacji z chemicznym spojrzeniem na wiązania chemiczne w kryształach tytanianu baru, w świetle teorii orbitali molekularnych.

2. SZCZEGÓŁY OBLICZEŃ

W celu odtworzenia zachowania kryształu tytanianu baru, w trakcie ferroelektrycznego przejścia fazowego i zmiany struktury z regularnej na tetragonalną założono, że stopniowej tetragonalnej deformacji komórki sześcienniej, towarzyszy proporcjonalne przemieszczenie atomów tytanu i tlenu w kierunku osi z, do pozycji zajmowanych przez te atomy w komórce o symetrii P4mm, a następnie wykonano szereg obliczeń dla kryształu tytanianu baru, dla struktur regularnej, tetragonalnej oraz wybranych struktur przejściowych, dla których parametry sieciowe otrzymano na drodze stopniowej deformacji komórki kubicznej (skurcz w płaszczyźnie xy i jednocześnie wydłużenie w kierunku osi z), z równoczesną odpowiednią zmianą położenia atomów tytanu i tlenu w komórce. Tabela 1 i 2 zawierają zestawienie danych eksperymentalnych wraz ze współrzędnymi cząstkowymi atomów odpowiednio dla struktury regularnej oraz tetragonalnej kryształu tytanianu baru.

Tabela 1. Dane eksperymentalne (Edwards i in., 1951) dla kryształu tytanianu baru o strukturze regularnej w temperaturze 474 K (parametry sieciowe komórki wyrażone w j. at., współrzędne cząstkowe atomów i długości wiązań Ti-O w oktaedrze [j.at.]).

Fm-3m	a	b	c
	7,5513	7,5513	7,5513
Ba	0	0	0
Ti	0,5	0,5	0,5
O1	0,5	0,5	0
R Ti-O1.6	1,998		

Parametry komórek elementarnych, oraz współrzędne cząstkowe atomów dla struktur przejściowych, obliczono metodą interpolacji liniowej za pomocą wyrażenia postaci:

$$X_p = X_{reg} + (X_{tetra} - X_{reg}) \cdot p / 100$$

gdzie X_p – odpowiedni parametr (a, b, c, T_{iz} , O_{z5} , O_{z6} , R_{Ti-O5} , R_{Ti-O6} , $R_{Ti-O1.4}$) struktury przejściowej p ($p = 0\%$, $12,5\%$, 25% , $37,5\%$, 50% , $62,5\%$, 75% , 80% , $87,5\%$, 95% , 100%), a X_{reg} i X_{tetra} odpowiednie parametry dla struktur kubicznej i tetragonalnej.

Aby zachować spójność obliczeń i umożliwić porównanie wyników otrzymanych dla kolejnych struktur przejściowych, wszystkie obliczenia przeprowadzono dla tego samego zbioru parametrów:



Tabela 2. Dane eksperymentalne (Kwei i in., 1993) dla kryształu tytanianu baru o strukturze tetragonalnej w temperaturze 320 K (parametry sieciowe komórki [j.at.], współrzędne cząstkowe atomów i długości wiązań Ti-O w oktaedrze [j.at.]). Komórka elementarna zawiera dwa nierównoważne atomy tlenu. Przyjęto następujące oznaczenia: O₅, O₆ – atomy tlenu w położeniu O1, O_{1,4} – cztery równoważne atomy tlenu w położeniu O2.

P4mm	a	b	c
	7,5476	7,5476	7,6269
Ba	0	0	0
Ti	0,5	0,5	0,5215
O1	0,5	0,5	0,9767
O2	0,5	0	0,4905
R Ti-O ₅	1,837		
R Ti-O _{1,4}	2,001		
R Ti-O ₆	2,199		

$R_{mt}^{Ba} = 2,55$, $R_{mt}^{Ti} = 1,7$, $R_{mt}^{O} = 1,7$, $Rk_{max} = 7,50$, $k = 500$ (co odpowiada siatce 7x7x7 wektorów falowych w nieredukowalnej strefie Brillouina sieci odwrotnej), oraz dla potencjału wymiany korelacji PBE-GGA (Ge-

Tabela 3a. Przykładowe wartości składowych energii całkowitej, obliczone dla struktury regularnej tytanianu baru (wszystkie wartości podano w Rydbergach).

Energia elektronów rdzeni atomowych	-11146,0346	LCORE
Energia potencjalna	-7220,3796	LAPW0
Energia elektronów walencyjnych	-72,2118	LAPW2
Energia całkowita	-18438,6259	

Tabela 3b. Dekompozycja członu energii elektronów rdzeni atomowych, z przykładowymi wartościami własnymi obliczonymi dla struktury regularnej BaTiO₃ w module LCORE. W tabeli przyjęto oznaczenia: occ. – liczba elektronów, mult. – krotność atomu w komórce elementarnej kryształu, core – elektrony rdzenia, eigenval, eig. – wartości własne Hamiltonianu, nonequivalent atoms – atomy nierównoważne (rodzaj pierwiastka, symetria) w komórce (wszystkie wartości energii podano w Rydbergach).

LCORE										
Suma		Mult	E _{core} (atom)		Mult	E _{core} (atom)		Mult	E _{core} (atom)	
		1	-9946,2524		1	-980,8166		3	-72,9885	
	Ba core eig.	occ.	eigenval	Ti core eig.	occ.	Eigenval	O core eig.	occ.	eigenval	
1S	-2735,12488	2	-5470,2498	-356,8052	2	-713,6103	-36,4940	2	-72,9885	
2S	-431,1028	2	-862,2056	-38,5126	2	-77,0252				
2P*	-405,9969	2	-811,9938	-31,9795	2	-63,9590				
2P	-377,9385	4	-1511,7542	-31,5555	4	-126,2221				
3S	-90,0179	2	-180,0358							
3P*	-79,4854	2	-158,9708							
3P	-74,0617	4	-296,2467							
3D*	-55,5931	4	-222,3727							
3D	-54,4370	6	-326,6222							
4S	-16,6611	2	-33,3221							
4P*	-12,8332	2	-25,6663							
4P	-11,7031	4	-46,8126							

$$E_{core}(atom) = \sum_{i=1}^{core\ electrons} e_i$$

$$E_{core}^{tot} = \sum_{iat=1}^{nonequivalent\ atoms} E_{core}(iat) * mult(iat)$$

$E_{core} = -11146,0346$

neralized Gradient Approximation; Perdew i in., 1996). Obliczenia samouzgodnione SCF przeprowadzono dla kryterium zbieżności $\Delta E_{SCF} \leq 10^{-5}$ Ry. Opis programu WIEN97 i sposobu doboru optymalnych parametrów obliczeniowych można znaleźć w pracy (Koleżyński, 2004).

3. WYNIKI OBLICZEŃ I WNIOSKI

W programie Wien97 do obliczeń całkowitej energii w kryształach zastosowano algorytm (Weinert i in. 1982) w którym energia zdefiniowana jest w postaci umożliwiającej wzajemne kasowanie się członów energii kinetycznej i potencjalnej o dużych wartościach, co zwiększa stabilność obliczeń numerycznych. Całkowita energia liczona zgodnie z tym algorytmem jest równa sumie trzech składowych, wyliczanych w odrębnych modułach programu (w tabelach 3a-3d przedstawiono szczegółową ich dekompozycję, z przykładowymi wartościami otrzymanymi dla struktury regularnej BaTiO₃):

- energii elektronów rdzeni atomowych (suma wartości własnych dla wszystkich elektronów rdzeni) liczonej przez moduł LCORE,
- energii potencjalnej – moduł LAPW0,
- energii elektronów walencyjnych (suma wartości własnych) – moduł LAPW2.

Taki podział energii całkowitej uniemożliwia wprawdzie wyliczenie całkowitej energii kinetycznej, czy potencjalnej oraz np. sprawdzenia zachowania twierdzenia o wiriale, niemniej jednak pozwala na szczegółową analizę i porównanie zmian poszczegól-

Tabela 3c. Dekompozycja członu energii potencjalnej, z przykładowymi wartościami otrzymanymi dla struktury regularnej BaTiO₃. Indeksy LM dotyczą rozwinięcia gęstości i potencjału w postaci harmonik sferycznych, a PW – fal płaskich; constant terms – człony energii oddziaływań rdzeni, pozostałe oznaczenia jak w tab. 3b. Wartości energii wyrażone w Hartree, oprócz ostatniej, energii całkowitej, podanej w Rydbergach – zgodnie z konwencją przyjętą w programie Wien97.

LAPW0			
-3101,9795	Ha	Ba	
-335,0055	Ha	Ti	
-36,1154	Ha	O	$E_{LM}(atom) = \rho_{LM}(atom) * V_{LM}(atom)$
-36,1154	Ha	O	
-36,1154	Ha	O	
-0,7409	Ha	PW	$E_{pw} = \rho_{pw} * V_{pw}$
Constant terms:			
-36,1770	Ha	Ba	$E_{const}(atom) = MULT * \frac{-Z}{2 * R_{MT}} \left[Z + R_{MT} * \frac{V_{Coul0}(atom)}{2} - q_{el}(atom) \right]$
-20,0883	Ha	Ti	
-7,8523	Ha	O	
-3610,1898	Ha		
$E_{pot} =$	-7220,3796	Ry	$E_{pot} = \sum_{i=1}^{atoms} E_{LM}(i) + E_{pw} + \sum_{i=1}^{nonequivalent\ atoms} E_{const}(i)$

Tabela 3d. Dekompozycja członu energii elektronów walencyjnych, z przykładowymi wartościami energii dla 25 pasm walencyjnych, otrzymanymi dla struktury regularnej BaTiO₃. W tabeli użyto następujące oznaczenia: b – numer pasma, bands – liczba pasm, weight – waga, wynikająca z symetrii odpowiednich wektorów falowych sieci odwrotnej, val – elektrony walencyjne, kpoints – liczba wektorów falowych sieci odwrotnej w nieredukowalnej strefie Brillouina, Etot – energia całkowita. Wartości energii wyrażone w Rydbergach.

LAPW2		$e_{val}(b) = \sum_{k=1}^{kpoints} e_k * weight(k)$	$E_{val}^{tot} = 2 * \sum_{b=1}^{bands} e_{val}(b)$						
$E_{val} =$		-72,2118							
b,	$e_{val}(b)$	b,	$e_{val}(b)$	b,	$e_{val}(b)$	b,	$e_{val}(b)$	b,	$e_{val}(b)$
1	-5,33740	6	-3,61271	11	-0,68297	16	-0,15897	21	0,38102
2	-5,33740	7	-1,8683	12	-0,63988	17	0,26332	22	0,41696
3	-5,33725	8	-1,86702	13	-0,63506	18	0,30821	23	0,47354
4	-5,33725	9	-1,86576	14	-0,18397	19	0,32120	24	0,49051
5	-5,33725	10	-1,25283	15	-0,17796	20	0,35877	25	0,51253

nych składowych energii w trakcie symulowanego ferroelektrycznego przejścia fazowego w kryształach tytanianu baru. W tabeli 4 zebrano wartości składowych energii całkowitej otrzymane dla struktur regularnej, tetragonalnej i struktur przejściowych. W obliczeniach przyjęto następujący podział na elektrony rdzenia i elektrony walencyjne dla poszczególnych atomów:

– elektrony rdzenia (konfiguracja, liczba elektronów):

$$\text{Ba} = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 \quad n = 36$$

$$\text{Ti} = 1s^2 2s^2 p^6 \quad n = 10$$

$$\text{O} = 1s^2 \quad n = 2$$

$$\sum = 52$$

– elektrony walencyjne:

$$\begin{aligned} \text{Ba} &= 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 & n &= 20 \\ \text{Ti} &= 3s^2 p^6 4s^2 3d^2 & n &= 12 \\ \text{O} &= 2s^2 p^4 & n &= 6 \\ & & \Sigma &= 50 \end{aligned}$$

co daje całkowitą liczbę elektronów w komórce elementarnej równą 102.

W tabeli 5 zamieszczono dane dotyczące dekompozycji ładunku pomiędzy nieprzecinającymi się sferami

rami muffin-tin przypisanymi do poszczególnych rodzajów atomów i przestrzenią pomiędzy tymi sferami.

Z danych zamieszczonych w tabeli 4 wynika, że podczas przejścia fazowego w tytanianie baru i związanej z nim zmiany struktury z regularnej na tetragonalną, zarówno całkowita energia kryształu, jak też poszczególne składowe (wartości własne energii elektronów rdzenia i elektronów walencyjnych oraz składowe energii potencjalnej), zmieniają się w bardzo małym stopniu, co wskazuje na subtelne efekty towa-

Tabela 4. Składowe energii całkowitej, obliczone dla struktury kubicznej, tetragonalnej oraz symulowanych struktur przejściowych. Dla energii całkowitej E_{tot} oraz energii elektronów rdzenia E_{CORE} , podano wartości po przecinku. Aby otrzymać wartości absolutne, od wartości w tabeli należy odjąć odpowiednio 18438 Ry oraz 11146 Ry. W tabeli przyjęto oznaczenia jak w tab. 3b-3d. Wszystkie wartości energii podano w Rydbergach.

		Fm-3m	12,5%	25,0%	37,5%	50,0%	62,5%	75,0%	80,0%	87,5%	95,0%	P4mm
a,b [au]		7,5513	7,5509	7,5504	7,5499	7,5495	7,5490	7,5485	7,5483	7,5480	7,5478	7,5476
c [a.u.]		7,5513	7,5609	7,5702	7,5797	7,5891	7,5986	7,6080	7,6118	7,6175	7,6232	7,6269
E_{tot} [Ry]		-0,6259	-0,6262	-0,6264	-0,6266	-0,6270	-0,6272	-0,6273	-0,6275	-0,6275	-0,6274	-0,6273
LCORE												
E_{CORE}		-0,035	-0,260	-0,262	-0,255	-0,460	-0,444	-0,420	-0,624	-0,606	-0,590	-0,575
Mult 1		9946,252	9946,459	9946,450	9946,439	9946,645	9946,634	9946,621	9946,831	9946,825	9946,819	9946,812
E_{core} (Ba)	occ	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba
1S	2	2735,125	2735,132	2735,131	2735,130	2735,137	2735,136	2735,135	2735,143	2735,142	2735,142	2735,141
2S	2	-431,103	-431,110	-431,109	-431,108	-431,115	-431,114	-431,113	-431,121	-431,120	-431,120	-431,119
2P*	2	-405,997	-406,004	-406,003	-406,002	-406,009	-406,008	-406,007	-406,015	-406,014	-406,014	-406,013
2P	4	-377,939	-377,946	-377,945	-377,944	-377,951	-377,950	-377,949	-377,956	-377,956	-377,955	-377,955
3S	2	-90,018	-90,024	-90,023	-90,023	-90,029	-90,029	-90,028	-90,034	-90,034	-90,034	-90,034
3P*	2	-79,485	-79,491	-79,491	-79,491	-79,497	-79,496	-79,496	-79,502	-79,502	-79,501	-79,501
3P	4	-74,062	-74,068	-74,067	-74,067	-74,073	-74,072	-74,072	-74,078	-74,078	-74,078	-74,077
3D*	4	-55,593	-55,599	-55,599	-55,598	-55,604	-55,604	-55,603	-55,610	-55,609	-55,609	-55,609
3D	6	-54,437	-54,443	-54,443	-54,442	-54,448	-54,448	-54,447	-54,454	-54,453	-54,453	-54,453
4S	2	-16,661	-16,665	-16,665	-16,666	-16,670	-16,670	-16,671	-16,674	-16,675	-16,675	-16,675
4P*	2	-12,833	-12,837	-12,837	-12,838	-12,842	-12,842	-12,843	-12,846	-12,847	-12,847	-12,847
4P	4	-11,703	-11,707	-11,707	-11,708	-11,711	-11,712	-11,713	-11,716	-11,716	-11,717	-11,717
Mult 1		-980,817	-980,829	-980,834	-980,832	-980,826	-980,814	-980,797	-980,789	-980,774	-980,760	-980,750
E_{core} (Ti)	occ,	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti
1S	2	-356,805	-356,806	-356,807	-356,807	-356,806	-356,805	-356,804	-356,803	-356,802	-356,801	-356,800
2S	2	-38,513	-38,514	-38,514	-38,514	-38,513	-38,512	-38,510	-38,510	-38,508	-38,507	-38,506
2P*	2	-31,980	-31,981	-31,981	-31,981	-31,980	-31,979	-31,977	-31,977	-31,975	-31,974	-31,973
2P	4	-31,556	-31,557	-31,557	-31,557	-31,556	-31,555	-31,553	-31,553	-31,551	-31,550	-31,549
Mult 1		-72,989	-72,991	-72,994	-72,997	-73,001	-73,006	-73,011	-73,013	-73,017	-73,020	-73,023
E_{core} (O ₁)	occ,	O1	O1	O1	O1	O1	O1	O1	O1	O1	O1	O1
Mult 2		-72,989	-72,991	-72,992	-72,994	-72,995	-72,995	-72,995	-72,995	-72,995	-72,995	-72,995
1S	2	-36,494	-36,495	-36,497	-36,498	-36,501	-36,503	-36,506	-36,507	-36,508	-36,510	-36,511
E_{core} (O ₂)	occ,	O2	O2	O2	O2	O2	O2	O2	O2	O2	O2	O2
1S	2	-36,494	-36,495	-36,496	-36,497	-36,497	-36,498	-36,498	-36,498	-36,498	-36,498	-36,498
LAPW0												
E_{pot}		7220,380	7220,082	7220,037	7220,006	7219,735	7219,712	7219,698	7219,454	7219,455	7219,445	7219,442
Ba		3101,979	3101,865	3101,869	3101,873	3101,760	3101,765	3101,773	3101,658	3101,662	3101,665	3101,670
Ti		-335,006	-334,999	-335,003	-335,016	-335,037	-335,067	-335,105	-335,122	-335,152	-335,183	-335,204
O ₁		-36,115	-36,110	-36,106	-36,104	-36,102	-36,102	-36,103	-36,104	-36,107	-36,109	-36,111
O ₂		-36,115	-36,112	-36,110	-36,108	-36,106	-36,105	-36,104	-36,104	-36,104	-36,103	-36,103
PW term												
		-0,741	-0,740	-0,739	-0,739	-0,738	-0,737	-0,736	-0,736	-0,735	-0,735	-0,734
Const terms:												
Ba		-36,177	-36,166	-36,158	-36,149	-36,137	-36,125	-36,113	-36,105	-36,098	-36,090	-36,084
Ti		-20,088	-20,083	-20,074	-20,061	-20,043	-20,021	-19,996	-19,985	-19,967	-19,947	-19,933
O ₁		-7,852	-2,619	-2,618	-2,614	-2,605	-2,593	-2,578	-2,571	-2,559	-2,546	-2,536
O ₂		-7,852	-5,233	-5,233	-5,233	-5,234	-5,235	-5,237	-5,238	-5,239	-5,241	-5,243
LAPW2												
E_{val}		-72,212	-72,285	-72,328	-72,365	-72,431	-72,471	-72,509	-72,549	-72,567	-72,593	-72,610

Tabela 5. Podział całkowitej gęstości elektronowej w komórce elementarnej pomiędzy poszczególne atomy i przestrzeń międzywęzłową (interstitial) oraz zmiany tych wielkości w trakcie przemiany fazowej.

	Fm-3m	12,5%	25,0%	37,5%	50,0%	62,5%	75,0%	80,0%	87,5%	95,0%	P4mm
Ba	53,23864	53,23809	53,23725	53,23641	53,23583	53,23496	53,23409	53,23404	53,23360	53,23297	53,23263
Ti	18,58248	18,58228	18,58304	18,58468	18,58700	18,59014	18,59409	18,59584	18,59876	18,60175	18,60404
O ₁	7,46673	7,46572	7,46531	7,46554	7,46650	7,46814	7,47051	7,47167	7,47372	7,47600	7,47766
O ₂	7,46673	7,46641	7,46608	7,46576	7,46553	7,46528	7,46503	7,46495	7,46491	7,46472	7,46460
Interstitial	7,77864	7,78104	7,78220	7,78180	7,77956	7,77614	7,77120	7,76850	7,76405	7,75978	7,75642
Σ	101,99995	101,99995	101,99995	101,99995	101,99995	101,99995	101,99995	101,99995	101,99995	101,99995	101,99995

rzyszające temu przejściu fazowemu i wynikającej z niego polaryzacji ładunku i pojawienia się własności ferroelektrycznych. Również wyniki przedstawione w tabeli 5, dotyczące zmian gęstości elektronowej atomów i gęstości elektronowej elektronów w przestrzeni międzywęzłowej pokazują, że w trakcie przemiany fazowej, populacje elektronów przypisane atomom zmieniają się monotonicznie i zmiany te są bardzo małe.

W związku z powyższym, aby dowiedzieć się więcej o zachowaniu kryształu i zmianach gęstości elektronowej w trakcie ferroelektrycznego przejścia fazowego, wykonano obliczenia gęstości elektronowej w obszarach wiązań chemicznych Ti-O, Ba-O i Ti-Ba, a także w kierunkach krawędzi komórki (dwusiecznych kątów O_i-Ti-O_j, gdzie $i \neq j = 1..6$). Ze względu na ilość danych, poniżej przedstawione zostaną tylko wyniki otrzymane dla struktur skrajnych, tj. kubicznej i tetragonalnej. Rysunek 1 przedstawia mapy gęstości dla komórki regularnej i tetragonalnej, wykreślone w płaszczyźnie (200).

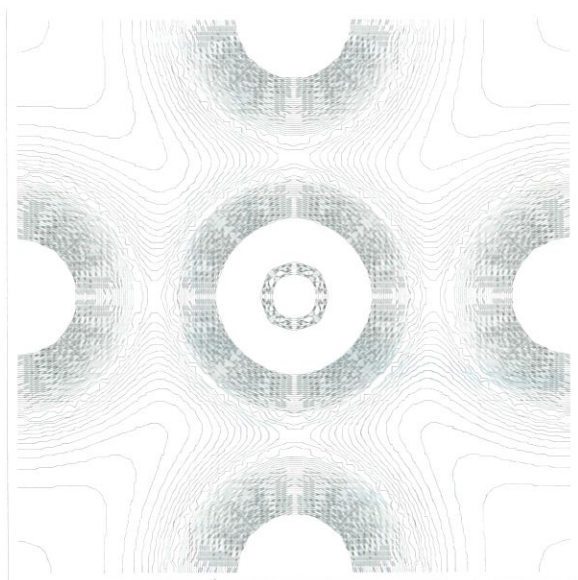
Jak widać w wyniku przejścia fazowego nastąpiło przemieszczenie atomu tytanu (w środku) w kierunku

tlenu wzdłuż osi z. W płaszczyźnie xy praktycznie nie wystąpiła istotna zmiana rozkładu ładunku. Może to wskazywać na zasadnicze znaczenie zmian w obrębie wiązań pomiędzy tytanem, a atomami tlenu, leżącymi wzdłuż osi z. Lokalizacja ładunku w obszarze tego wiązania może być wyjaśniona tworzeniem się wiązania typu π pomiędzy elektronami 2p tlenu i 3d tytanu (Tkacz-Śmiech i inni, 2000, 2003). Na rysunku 2 przedstawiono wykres 3D gęstości elektronowej dla płaszczyzny przekroju (200). Aby zmiany były lepiej widoczne, wykres obrócono o 90 stopni w stosunku do rysunku 1 (oś z w poziomie).

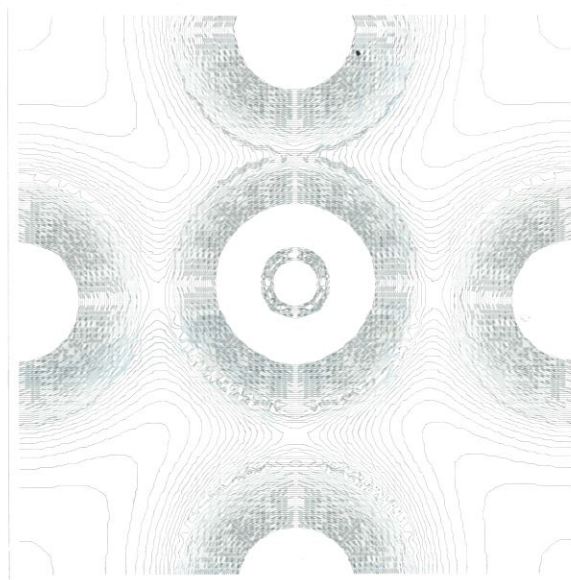
Podobnie jak w przypadku map gęstości, również na tym rysunku widać, że zmiana rozkładu gęstości w komórce występuje głównie w obszarze wiązań tytan - tlen, wzdłuż osi z, jako wynik z jednej strony przemieszczenia atomów w kierunku osi z i związanych z tym zmian odległości pomiędzy tytanem i tlenem, a z drugiej w wyniku lokalizacji ładunku w obszarze wiązania Ti-O (utworzenie wiązań $d \rightarrow p (\pi)$).

Dodatkowe światło na zachowanie się ładunku elektronowego w kryształach, w trakcie przejścia fazowego rzuca szczegółowa analiza zmian rozkładu ła-

a)

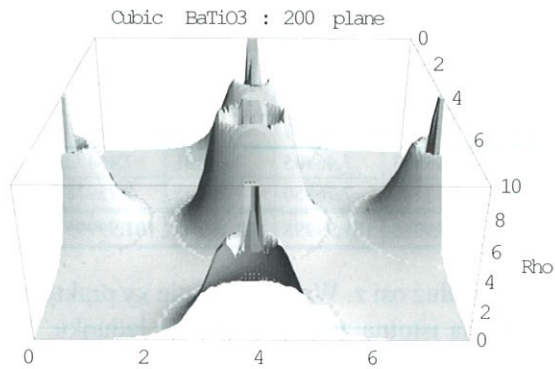


b)

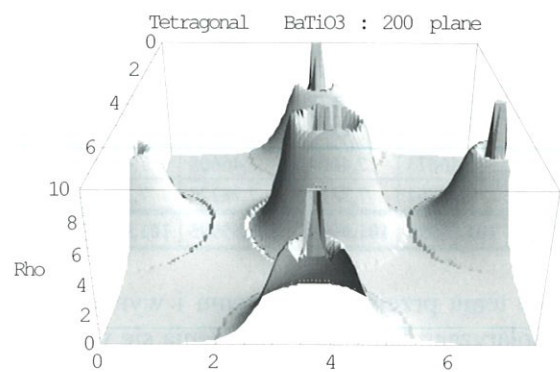


Rys. 1. Mapy gęstości elektronowej w płaszczyźnie (200) w kryształach tytanianu baru, dla a) struktury regularnej i b) tetragonalnej.
Fig. 1 Electron density maps ((200) plane) for a) regular and b) tetragonal barium titanate crystal.

a)



b)

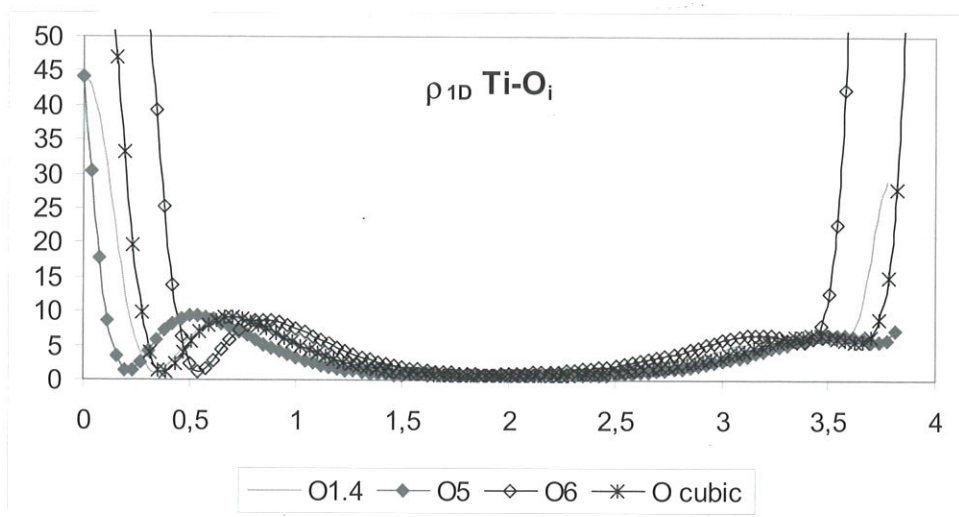
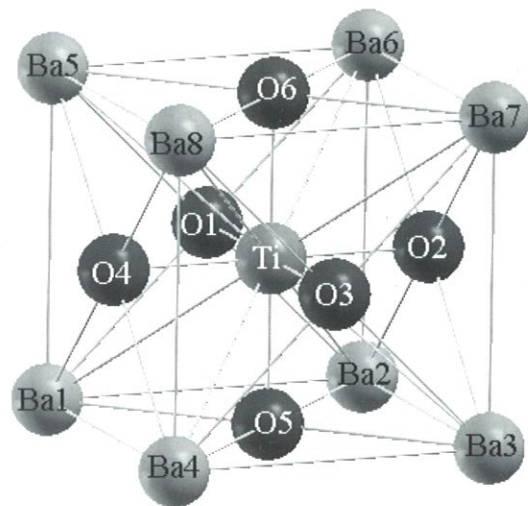


Rys. 2. Wykres 3D gęstości elektronowej w komórce kubicznej i tetragonalnej $BaTiO_3$.

Fig. 2. 3D plot of electron density distribution for regular and tetragonal $BaTiO_3$ crystal cell.

dunku w obszarze poszczególnych wiązań w komórce. Rysunki 4-7 przedstawiają wykresy jednowymiarowych gęstości elektronowych (numeracja atomów jak na rysunku 3) wzdłuż linii łączących atom tytanu z atomami tlenu w oktaedrze TiO_6 (rysunek 4), pomiędzy atomem tytanu, a środkami krawędzi komórki elementarnej (rysunek 5), pomiędzy tytanem a atomami baru znajdującymi się w narożach komórki elementarnej (rysunek 6) oraz pomiędzy atomami baru i tlenu (rysunek 7). Aby zwiększyć czytelność, na wykresach przedstawiono tylko dane dla nierównoważnych kierunków w komórce tetragonalnej, dla których krzywe rozkładu gęstości są różne. Ponieważ w komórce kubicznej mamy pełną symetrię i rozkłady są identyczne we wszystkich kierunkach, więc na odpowiednich wykresach umieszczono dane tylko dla jednego wiązania $Ti-O$, $Ti-Ba$, $Ba-O$ i kierunku (110) .

Jak widać na rysunku 4, w stosunku do rozkładu gęstości w obszarze wiązania $Ti-O$ w kryształach o sy-

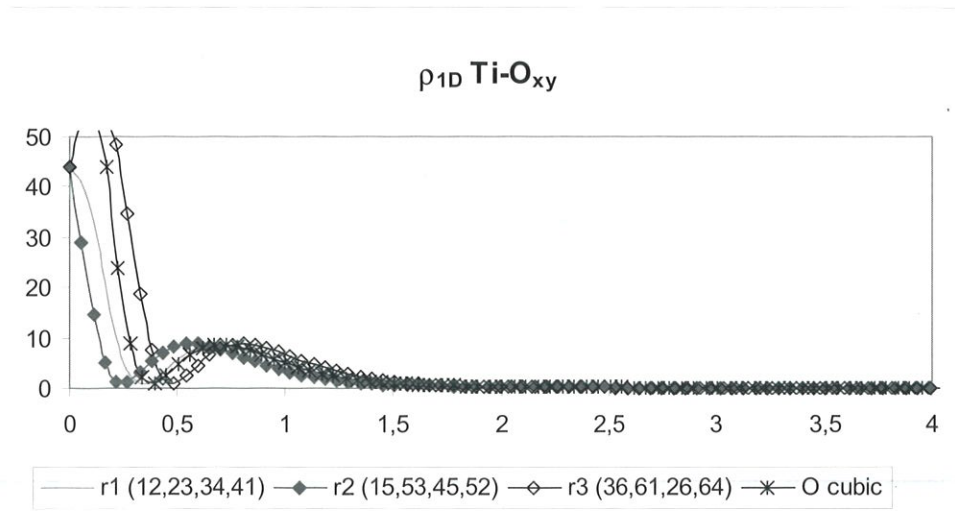


Rys. 4. Jednowymiarowy rozkład gęstości elektronowej w obszarze wiązań tytan - tlen dla struktury tetragonalnej (wiązania $Ti-O_5$, $Ti-O_6$, jednego z czterech równoważnych wiązań $Ti-O_{1,4}$ oraz dla struktury kubicznej wiązanie $Ti-O$).

Fig. 4. One-dimensional electron density distribution in $Ti-O$ bond region for tetragonal structure ($Ti-O_5$, $Ti-O_6$ bonds, one of the four equivalent $Ti-O_{1,4}$ bonds and $Ti-O$ bond in cubic structure).

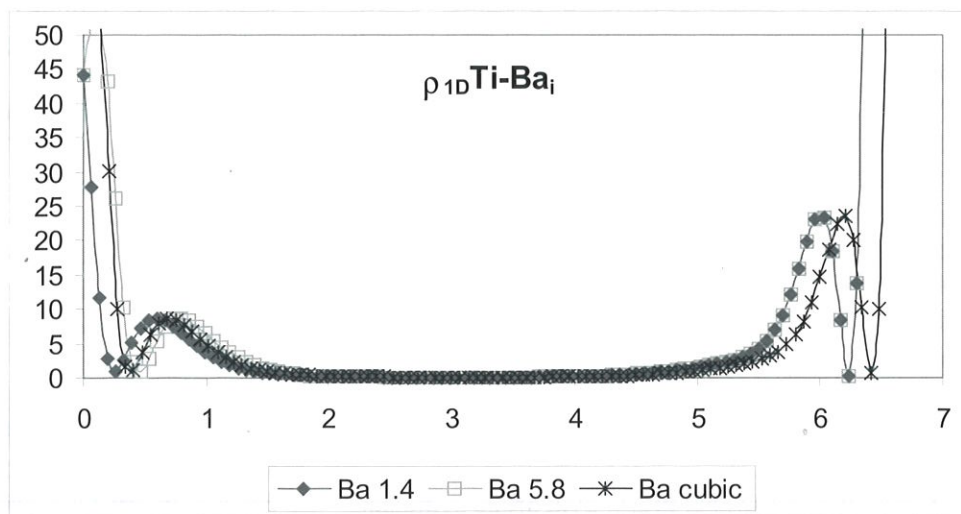
metrii regularnej, w wyniku przejścia fazowego nastąpił przepływ ładunku głównie wzdłuż wiązań oznaczonych na rysunku jako O5 i O6 (wzdłuż osi z). Minimalna zmiana gęstości rozkładu wzdłuż czterech wiązań znajdujących się w płaszczyźnie xy, oznaczonych jako O1.4, w porównaniu z rozkładem dla wiązań w strukturze regularnej wynika z przemieszczenia atomów w trakcie przejścia fazowego oraz zmiany długości wiązań i stąd przesunięcia krzywej O1.4 w stosunku do krzywej wyznaczonej dla struktury regularnej.

Na rysunku 5 przedstawiono jednowymiarowe rozkłady gęstości elektronowej obliczone wzdłuż linii łączących atom tytanu ze środkami krawędzi komórki elementarnej. W przypadku struktury tetragonalnej, dwanaście linii tworzy trzy czteroelementowe grupy równoważnych rozkładów, oznaczonych symbolami r1 do r3. Podane w nawiasach pary liczb odnoszą się do odpowiednich atomów tlenu, tworzących wraz z atomem tytanu płaszczyznę na której leży dana linia dla której obliczono rozkład. Podobnie jak na rysunku 4, dla struktury kubicznej wszystkie 12 linii ma identyczny kształt, więc na wykresie zamieszczono tylko pojedynczy rozkład. Jak widać z rysunku, również w kierunkach przekątnych mamy do czynienia z przepływem ładunku głównie w kierunkach ku krawędziom prostopadłym do osi z. Rozkłady w kierunkach krawędzi równoległych do osi z różnią się od rozkładu dla struktury kubicznej bardzo nieznacznie i widoczne na wykresie przesunięcie jest głównie wynikiem przemieszczenia atomów w trakcie przejścia fazowego. Przedstawione wykresy pokazują również bardzo



Rys. 5. Jednowymiarowy rozkład gęstości elektronowej wzdłuż linii łączącej atom tytanu ze środkiem krawędzi komórki elementarnej dla struktury tetragonalnej (trzy grupy po cztery równoważne rozkłady oznaczone r1, r2 i r3) oraz pojedynczy rozkład dla struktury kubicznej.

Fig. 5. One-dimensional electron density distribution along the lines connecting Ti atom with centers of cell edges (three groups, each with four equivalent distributions, labeled r1, r2, r3 for tetragonal and one distribution for cubic structure).



Rys. 6. Jednowymiarowy rozkład gęstości elektronowej wzdłuż linii łączącej atom tytanu z atomami baru znajdującymi się w narożach komórki elementarnej dla struktury tetragonalnej (dwie grupy po cztery równoważne rozkłady oznaczone jako Ba1.4 oraz Ba5.8, gdzie cyfry odpowiadają numerom atomów baru) oraz pojedynczy rozkład dla struktury kubicznej.

Fig. 6. One-dimensional electron density distribution along the lines connecting Ti atom with eight Ba atoms, placed in the corners of crystal cell (two groups, each with four equivalent distributions, labeled Ba1.4 and Ba5.8 for tetragonal and one distribution for cubic structure).

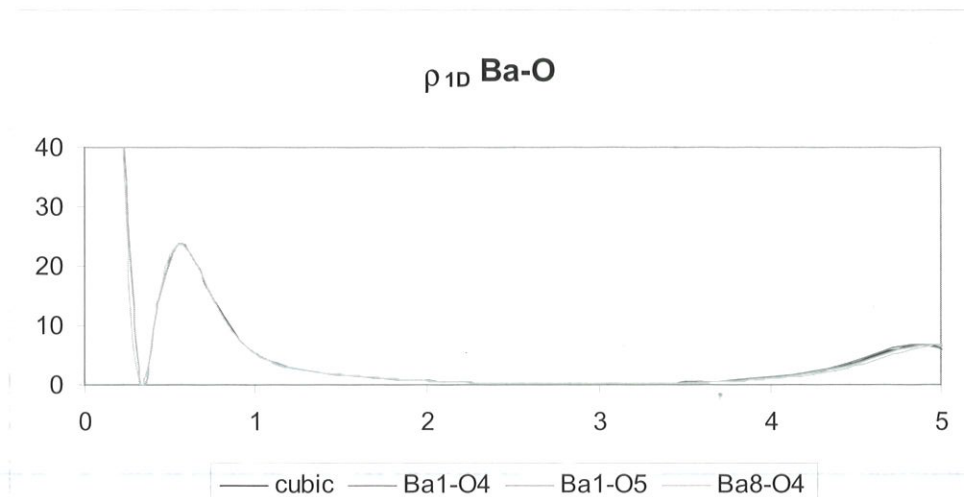
szybki spadek wartości gęstości elektronowej w kierunkach {110}, co wskazuje na znaczną lokalizację ładunku w obszarze wiązań tytan – tlen.

Na rysunku 6 przedstawiono jednowymiarowe rozkłady gęstości elektronowej dla wiązań tytan – bar. W przypadku struktury tetragonalnej mamy dwie grupy po cztery równoważne wiązania oznaczone jako Ba1.4 oraz Ba5.8, a w przypadku struktury kubicznej mamy osiem równoważnych wiązań. Szczegółowa analiza wykresu pozwala na stwierdzenie, że zmiany i róż-

nicowanie rozkładu gęstości elektronowej w obszarach wiązań pomiędzy tytanem a barem dla struktury tetragonalnej mają miejsce głównie w pobliżu tytanu, co zapewne wiąże się ze znaczną lokalizacją ładunku w obszarach wiązań tlen – tytan wzdłuż osi z i stąd polaryzacją ładunku. W pobliżu atomów baru, rozkłady dla wszystkich ośmiu wiązań są praktycznie identyczne. Różnica w stosunku do rozkładu obliczonego dla struktury regularnej (a w zasadzie tylko przesunięcie) wynika ze zmiany wielkości komórki elementarnej w trakcie deformacji prowadzącej do obniżenia symetrii z regularnej Fm-3m do tetragonalnej P4mm. Wskazuje to na brak udziału atomów baru w ferroelektrycznej przemianie fazowej. Powyższą tezę potwierdzają rozkłady gęstości na liniach łączących atomy baru i tlenu (rysunek 7) praktycznie wszystkie trzy różne rozkłady dla struktury tetragonalnej i rozkład gęstości dla struktury regularnej są nierozróżnialne, co oznacza brak przepływu ładunku w obszarach wiązań bar – tlen i potwierdza występowanie głównie jonowych oddziaływań pomiędzy atomami baru i tlenu.

4. PODSUMOWANIE

Celem prezentowanej pracy, była próba symulacji ferroelektrycznego przejścia fazowego w kryształach tytanianu baru za pomocą obliczeń *ab initio*, wykonanych z wykorzystaniem pakietu FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) Wien97. Dokonano analizy zmian składowych energii całkowitej (energii elektronów rdzenia i elektronów walencyjnych, energii potencjalnej), zmian populacji elektronów w sferach muffin-tin i w obszarze międzywęzłowym, oraz szczegółowej analizy rozkładów gęstości elektronowej w komórce elementarnej, ze szczególnym uwzględnieniem zmian jednowymiarowych rozkładów gęstości w wybranych kierunkach (wiązania Ti-O, Ba-O, Ti-Ba oraz kierunki (110)), pozwalającej na zbadanie zmian przestrzennego rozkładu ładunku w komórce elementarnej w trakcie przemiany prowadzącej do obniżenia symetrii kryształu od symetrii regularnej Fm-3m paraelektrycznej wysokotemperaturowej fazy tytanianu baru, do symetrii



Rys. 7. Jednowymiarowy rozkład gęstości elektronowej wzdłuż linii łączącej atomy baru z atomami tlenu dla struktury tetragonalnej (trzy grupy po cztery równoważne rozkłady, reprezentowane przez pojedyncze linie łączące atomy baru i tlenu oraz rozkład dla struktury kubicznej).

Fig. 7. One-dimensional electron density distribution along the lines connecting Ba atoms with oxygen (three groups, each with four equivalent distributions, represented by single equivalent lines connecting respective barium and oxygen atoms for tetragonal and one distribution for cubic structure).

tetragonalnej P4mm i równocześnie do polaryzacji ładunku i pojawienia się własności ferroelektrycznych.

Przedstawione dane potwierdzają nasze wcześniejsze wyniki (Tkacz-Śmiech i in., 2000, 2003; Koleżyński, Tkacz-Śmiech, 2004) wskazujące na istotną rolę lokalizacji ładunku w obszarze pomiędzy tytanem i tlenem w kierunku osi z i tworzenia się wiązania π pomiędzy elektronami 3d tytanu i 2p tlenu, oraz znikomy wpływ oddziaływań atomów tlenu i tytanu z barem na przemianę fazową i pojawienie się własności ferroelektrycznych.

W drugiej części pracy zaprezentowane zostaną wyniki symulacji przejścia fazowego z punktu widzenia wpływu deformacji komórki elementarnej i obniżenia symetrii na strukturę pasmową, charakter poszczególnych pasm, populacje elektronowe w poszczególnych pasmach oraz indywidualnie wybranych punktach sieci odwrotnej o wysokiej symetrii, a także wpływ ferroelektrycznego przejścia fazowego na zmiany funkcji gęstości stanów. Dodatkowo przedstawiona zostanie dyskusja otrzymanych wyników i charakteru oraz własności wiązań chemicznych występujących w kryształach tytanianu baru, w świetle teorii orbitali molekularnych.

LITERATURA

- Blaha, P., Schwarz, K., Luitz, J., 1999, WIEN97, *A full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, ISBN3-9501031-0-4.
- Chen, Z.X., Liu, C.G., Chen Y., Jiang, Y.S., 2001, Theoretical investigation on BaTiO₃ with Periodic Density Functional Theory BLYP Method, *Chem. Phys.*, 270, 253-261.

- Cohen, R., Krakauer, H., 1990, Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations, *Phys. Rev. B*, 42, 6416-6423.
- Cohen, R., 1992, Origin of Ferroelectricity in Oxide Ferroelectrics and the Difference in Ferroelectric Behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃, *Nature*, 358, 1366-138.
- Cohen, R., Krakauer, H., 1992, Electronic Structure Studies of the Differences in Ferroelectric Behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃, *Ferroelectrics*, 136, 65-83.
- Edwards, J.W., Speiser, R., Johnston, H.L., 1951, Structure of Barium Titanate at Elevated Temperatures, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2934-2935.
- King-Smith, R.D., Vanderbilt, D., 1992, A First-Principles Pseudopotential Investigation of Ferroelectricity in Barium Titanate, *Ferroelectrics*, 136, 85-94.
- King-Smith, R.D., Vanderbilt, D., 1993, Theory of Polarization of Crystalline Solids, *Phys. Rev. B*, 47, 1651-1654.
- King-Smith, R.D., Vanderbilt, D., 1994, First-Principles Investigation of Ferroelectricity in Perovskite Compounds, *Phys. Rev. B*, 49, 5828-5844.
- Koleżyński, A., 2004, Obliczenia ab initio metodą FP-LAPW w inżynierii materiałowej. Energia wiązania i równanie stanu w kryształach BaTiO₃, *Informatyka w Technol. Mater.*, 2, 48-55.
- Koleżyński, A., Tkacz-Śmiech, K., 2004, From Molecular Picture to the Band Structure of Cubic and Tetragonal Barium Titanate, *Ferroelectrics*, (praca przyjęta do druku).
- Kwei, G.H., Lawson, A.C., Billinge, S.J.L., Cheong S.-W., 1993, Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate, *J. Phys. Chem.*, 97, 2368-2377.
- Lines, M E, Glass, A M, 1977, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford, Clarendon Press.
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868.
- Shirane, G, Hoshino, S, 1951, Phase Transition in Lead Titanate, *J. Phys. Soc.*, 6, 265-270.
- Tkacz-Śmiech, K., Koleżyński, A., Ptak, W.S., 2000, Chemical Bond in Ferroelectric Perovskites, *Ferroelectrics*, 237, 57-64.
- Tkacz-Śmiech, K., Koleżyński, A., Ptak, W.S., 2003, Crystal-Chemical Aspects of Phase Transitions in Barium Titanate, *Solid State Comm.*, 127, 557-562.
- Weinert, M., Wimmer, E., Freeman, A.J., 1982, Total-Energy All-Electron Density Functional Method for Bulk Solids and Surfaces, *Phys. Rev. B*, 26, 4571-4578.
- Weyrich, K.H., 1990, „Frozen” Phonon Calculations: Lattice Dynamics and Instabilities, *Ferroelectrics*, 104, 183-194.
- Weyrich, K.H., Madenach, P., 1990, „Frozen” Phonon LMTO-Calculations for Ferroelectric Perovskites”, *Ferroelectrics*, 111, 9-14.

Artykuł otrzymano 20 października 2004 r.