[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Pb_xSr_{1-x}TiO₃ 的电子结构

张富春^{1,2} 张志勇^{3,*} 张威虎^{1,2} 阎军峰³ 负江妮³⁽¹⁾ 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068; ⁽²⁾ 延安大学物理与电子信息学院, 陕西 延安 716000;⁽³⁾ 西北大学信息科学与技术学院, 西安 710127)

摘要: 在广义梯度近似下, 采用基于密度泛函理论框架下的超软赝势平面波和虚拟晶体近似方法, 计算了不同 Pb/Sr 摩尔比的 Pb_xSr_{1-x}TiO₃(PST)固溶体的精细结构, 确定了 A 位离子在铁电相的平衡构型. 利用虚拟晶体近似方法分别计算了摩尔比 x 为 0.6、0.7 的 Pb_xSr_{1-x}TiO₃ 精细结构. 结果表明, 在钛酸锶铅固溶体中, 随着 Pb 的摩尔比增大, 晶胞体积膨胀, c/a 值增大. 当 $0.6 < x < 0.7$ 时, 固溶体从立方相转变为四方相. Ti 相对于氧八面体沿[001]方向发生了约 0.01 nm 偏心位移时, 自发极化强度显著增大, 从而表现出较为明显的铁电性.

关键词: 钛酸锶铅; 铁电性; 密度泛函理论; 虚拟晶体近似

中图分类号: O641

Electronic Structure of Pb_xSr_{1-x}TiO₃

ZHANG Fu-Chun^{1,2} ZHANG Zhi-Yong^{3,*} ZHANG Wei-Hu^{1,2} YAN Jun-Feng³ YUN Jiang-Ni³

⁽¹⁾Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068, P. R. China; ⁽²⁾College of Physics & Electronic Information, Yan'an University, Yan'an 716000, Shaanxi Province, P. R. China; ⁽³⁾School of Information Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710127, P. R. China)

Abstract: Fine structures for Pb_xSr_{1-x}TiO₃ (PST) solid solutions with different mole ratios of Pb/Sr were calculated by adopting the plane wave ultra-soft pseudo-potential and virtual crystal approximation technology based on density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation. The equilibrium configuration of A-site cations (Pb and Sr) in the ferroelectric phase was determined. The fine structures for Pb_xSr_{1-x}TiO₃ were studied by using the virtual crystal approximation for mol ratios (x) of 0.6 and 0.7. The calculations reveal that the cell volume expands and the c/a ratio increases with an increase of Pb content. These results further indicate that the composition range of the cubic to tetragonal phase boundary is about $0.6 < x < 0.7$ for the PST system. The spontaneous polarization value increases significantly and the PST behaves in a ferroelectric way when the off-center displacement of Ti is up to 0.01 nm along the [001] direction.

Key Words: (Pb,Sr)TiO₃; Ferroelectric; Density functional theory; Virtual crystal approximate

钙钛矿型铁电固溶体材料具有优良的压电、热释电、电光、声光、介电、光折变和非线性光学效应等优越的性质, 因而在微电子和光电子领域有着广泛的应用前景^[1-3]. (Pb, Sr)TiO₃(PST)固溶体是一种有重要应用和科研价值的新型铁电半导体陶瓷材料^[4-6], 这种材料通常显示 NTC(negative temperature

coefficient) 和 PTC(positive temperature coefficient) 复合的 V 型 PTC 特性^[7]. 由于它兼备 NTC 和 PTC 复合热敏特性, 因此可以弥补传统 PTC 材料的某些不足. 特别是在温度控制、过流、过压保护等方面比单一的 NTC、PTC 元件具有更大的优越性和更广阔的应用前景, 因而越来越受到人们的重视.

Received: June 30, 2008; Revised: September 1, 2008; Published on Web: November 3, 2008.

*Corresponding author. Email: zhangzy@nwnu.edu.cn; Tel: +8629-88308280.

美国应用材料创新基金(AM07012)和陕西省教育厅专项基金(08jk487)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

第一性原理计算已广泛应用于铁电体的研究^[8-10], 但其大多研究的是诸如 BaTiO₃、PbTiO₃ 和 CaTiO₃ 等 ABO₃ 型钙钛矿铁电材料. 而实际应用的铁电材料大多是固溶体和多元氧化物, 即两种原子或多种原子占据晶胞中同一位置, 这种复杂体系的研究大多是利用超晶胞模型. 彭毅萍、王渊旭等人^[11,12]用第一性原理研究了 KTa_{0.44}Nb_{0.56}O₃、PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 等 B 位复合离子的铁电精细结构. 但利用虚拟晶体近似方法研究钛酸锶铅等含 A 位复合离子铁电材料的文献报道较少, 特别是对 (Pb, Sr)TiO₃ 的理论研究还未见报道. 本文拟用建立在密度泛函理论^[13]基础下的超软赝势平面波方法^[14], 采用虚拟晶体近似模型(virtual crystal approximate)^[15] 研究不同 Pb/Sr 摩尔比 Pb_xSr_{1-x}TiO₃ 固溶体的精细结构.

1 理论模型与计算方法

1.1 理论模型

SrTiO₃ 在室温下是顺电体, 晶体结构为立方相结构, 而 PbTiO₃ 在室温下为典型的铁电体, 晶体结构是四方相结构, 随着 Pb 的渗入, PST 将由立方相转变为四方相. 与 ABO₃ 型钙钛矿结构一样, Sr、Pb 居 A 位, 占据 TiO₆ 八面体的空隙, Ti 居 B 位, 处于氧八面体的中心, 每个氧八面体之间顶角相连, 构成 Ti—O 离子键, 所有的结构参数均采用 Kang^[16]、Jain^[17] 和 Kim^[18]等报道的 X 射线衍射分析的实验结果. 对于虚拟晶体模型我们利用 Materials Visualizer 4.1 中提供的混合原子法或原子占位法来建立, 结构如图 1 所示. PST 的总能量用以下近似公式计算:

$$E_{\text{tot(Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3)} = xE_{\text{tot(PbTiO}_3)} + (1-x)E_{\text{tot(SrTiO}_3)} \quad (1)$$

图 1 Pb_xSr_{1-x}TiO₃ 虚拟晶体结构模型

Fig.1 Virtual crystal approximate model of Pb_xSr_{1-x}TiO₃

The dark, white and grey spheres indicate O, Ti and (Pb, Sr) atoms, respectively.

式中, x 为在 SrTiO₃ 中掺入 Pb 后的 Pb/Sr 摩尔比, $E_{\text{tot(Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3)}$ 、 $E_{\text{tot(PbTiO}_3)}$ 、 $E_{\text{tot(SrTiO}_3)}$ 分别为相应晶胞模型总能量.

1.2 计算方法

文中所有的计算工作都是由 Material Studio 4.1 中的 CASTEP 软件包完成的. CASTEP(Cambridge serial total energy package)^[19]软件是一个基于密度泛函方法的量子力学程序: 利用总能量平面波赝势方法^[14], 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(local density approximation, LDA)或广义梯度近似(general gradient approximation, GGA)进行校正, 它是目前材料科学计算中最重要的电子结构理论计算方法^[19,20].

在密度泛函理论中, 单电子运动的薛定谔方程可以表示为(原子单位):

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|\vec{r} - \vec{R}_q|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \cdot \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) \quad (3)$$

其中, ∇^2 为 Laplace 算符, Z_q 为核电荷, $\Phi_i(\vec{r})$ 和 $\Phi_i^*(\vec{r})$ 表示单电子波函数和共轭波函数, n_i 表示本征态的电子占据数, $\rho(\vec{r})$ 表示多电子密度, $\vec{r}$ 、 $\vec{r}'$ 以及 $\vec{R}_q$ 分别是电子和原子核的位矢, ε_i 是本征值. (2) 式中第一项代表体系中有有效电子动能; 第二项代表原子核对电子的吸引能, 其具体形式是采用模守恒赝势(norm-conserving pseudopotential)表达; 第三项是电子之间的库仑能; 第四项是交换和相关能, 其具体形式可由 LDA 和 GGA^[21]等表示.

在模拟过程中, 采用周期性边界条件, 单电子轨道波函数满足 Bloch^[22]定理, 采用平面波基组展开为

$$\Phi_i^k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{g}} c_i^k(\vec{g}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (4)$$

上式中, $\vec{g}$ 是原胞的倒格矢, $\vec{k}$ 是第一 Brillouin 区的波矢, $\vec{r}$ 是电子的位矢, $c_i^k(\vec{g})$ 是单电子轨道波函数的 Fourier 级数.

计算模型选用以 Ti 原子为中心的 SrTiO₃(ST) 和 PbTiO₃(PT) 的单个晶胞, 计算过程中势函数采用 Perdew 等人^[23]提出的 GGA 修正来处理交换关联

能部分, 电子波函数通过一平面波基矢组扩展. 为尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势 (ultrasoft pseudo-potential)^[14] 来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 并选取 Pb、Sr、Ti、O 各原子的价电子组态分别为 $\text{Pb-}5d^{10}6s^26p^2$, $\text{Sr-}4s^24p^65s^2$, $\text{Ti-}3s^23p^63d^24s^2$, $\text{O-}2s^22p^4$. 在倒易空间中, 平面波截断能量 $E_{\text{cut}}=380$ eV, 迭代过程中的自洽收敛精度为 1×10^{-6} eV, 原子间的相互作用力收敛标准 $0.1 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 原子的最大位移收敛标准为 0.0001 nm , 内应力不大于 0.1 GPa , 布里渊区的积分采取 $6 \times 6 \times 6$ 的特殊 K 点对全布里渊区求和, 快速傅立叶变换 (fast fourier transform algorithm, FFT) 为 $24 \times 24 \times 24$, 能量计算都在倒易空间中进行. 所有计算工作都在 SGI 350 工作站上完成.

2 结果与讨论

2.1 PbTiO_3 和 SrTiO_3 晶胞中 Ti 原子的偏心位移

典型的 PT 和 ST 亚晶胞为 TiO_6 和 $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{O}_{12}$ 套构而成, 氧原子呈正八面体结构, Ti^{4+} 位于氧八面体中心, Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 位于氧八面体结构之间的间隙中. 图 2 是 PT 和 ST 亚晶胞中 Ti 原子相对 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 沿 $[001]$ 方向偏心位移的能量变化图 (能量参考点是 Ti

图 2 Ti 原子在 SrTiO_3 和 PbTiO_3 晶胞中沿 $[001]$ 方向位移的势能曲线图

Fig.2 Potential energy curves for the displacement along the $[001]$ direction in SrTiO_3 and PbTiO_3

原子未位移时的能量值). 图 2 显示, PT 晶胞比 ST 晶胞的能量低. 当 Ti 原子沿 $[001]$ 方向位移时, 对于 PT 晶体, 当 Ti 原子的位移为 $\pm 0.011 \text{ nm}$ 时, PT 晶体出现了稳定的双势阱特征, 势阱值为 23.3 meV ; 而对于 ST 晶体而言, 也出现类似的双势阱形状, 势阱值为 16.7 meV . 由 PT 和 ST 亚晶胞势能曲线可知, 在势阱内 Ti 原子在 $[001]$ 方向的势阱内移动和振动更为自由, 系统呈现更小的电离度和更大的移动性,

图 3 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶格参数、体积和带隙随 Pb 浓度(x)的变化规律

Fig.3 Lattice parameters, volume, and the energy gap of $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ as a function of x for Pb content

这些都表明 PT 和 ST 晶体存在着体积诱发的铁电相变特征, 这对 PT 和 ST 晶体铁电性的发生起到积极的作用.

2.2 Pb 掺入量对 PST 晶体的影响

图 3 是 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶格参数、体积和带隙随 Pb 掺入量的变化规律. 由于 Sr^{2+} 离子半径(0.112 nm)比 Pb^{2+} 的离子半径(0.118 nm)小, 随着 ST 晶体中掺入 Pb 摩尔比 x 值的增加, 晶格参数 a 缓慢减小, 而 c 值却明显增大, PST 晶胞体积也明显增大, 晶格参数轴比 c/a 随 x 值增大而增大. 在 $0.6 < x < 0.7$ 时, 比值出现突变特性, 表明畸化程度增大. 一般地, PST 晶胞参数轴比 c/a 越大, 越有利于引起晶体结构中正负电荷的分离和自发极化的产生. 从图 3(d)中还可以看出, 随着掺入 Pb 的增加, 带隙首先开始增大, 当 Pb 摩尔比达到 0.7 时, 带隙出现下降的趋势. 尽管采用了 sX-LDA 函数修正^[24], 但计算的带隙值仍然偏低, 这主要是由于局域密度近似与广义梯度近似都存在 E_g 计算值偏低的普遍性问题^[25]. 在 Pb 摩尔比大约为 $0.6 < x < 0.7$ 时, PST 固溶体出现了由立方相到四方相的相变过程, 晶格参数和晶胞体积出现了突变. 具体的变化趋势如图 3(a)–(c)所示, 计算结果与已有实验中得出的在 $0.6 < x < 0.7$ 时, 晶格参数和体积发生突变, c/a 比率急剧增大, 与固溶体出现相变过程的实验现象吻合^[16–18,26,27].

2.3 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶体能带结构

图 4 是利用虚拟晶体近似模型计算的摩尔比分别为 0.6、0.7 的 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶体能带结构, 为了清楚地区别这两种情况的能带变化情况, 图 5 给出了费米能级附近导带底和价带顶能带结构的详细图.

图 4 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 能带结构

Fig.4 The calculated band structure of $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

从图中可以看出, 两种摩尔比下 PST 晶体的带隙都是间接带隙, 大小分别为 2.11 eV ($x=0.6$) 和 2.37 eV ($x=0.7$) ($M \rightarrow \Gamma$), 价带顶位于布里渊区 M 点, 而导带底位于 Γ 点. $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的价带基本上可以分为四个区域, 即 0.0 至 -0.5 eV, -5.0 至 -10.0 eV, -16.0 至 -18.0 eV, -32.4 至 -33.2 eV. $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 靠近费米能级的上价带区主要是由 O 2p 和 Ti 3d 贡献的, 具有强烈的 pd 杂化特征; 位于 -5.0 至 -10.0 eV 处的一条能带是由 Pb 和 Sr 的 s 态电子共同贡献的结果; 对于由 Ti 3p 态贡献的在 -32.9 eV 处的价带部分, 由于与其它两个价带之间的相互作用较弱, 本文将不做讨论. 对于导带部分, 其主要来源于 Ti 的 3d 态以及部分 Pb、Sr 和 O 的 p 态贡献的, 导带表现出强烈的 3d 态的特征. 显然, 上价带区能带结构特征随着 Pb/Sr 摩尔比 x 的增加发生了明显的变化, 从图 5 中可以看出这些变化的能级并不是由于 Pb 掺杂而引入的杂质态能级, 而是由于随着 Pb/Sr 摩尔比浓度的增加, $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的晶体结构将由立方相变为四方相结构, 晶体结构对称性的差异导致了能带结构的不同, 能级发生分裂, 体系能量降低. 同时, 整个价带向高能方向发生了微小的移动.

2.4 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶体态密度

图 6 是计算得到的 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.6, 0.7$) 晶体总体态密度、分波态密度. 图 6(a)中显示, 两种情况下总体态密度特征峰基本一致, 在费米能级附近均有明显的峰, 这些峰分别为 Ti、O 的特征峰, 为体系 Ti 3d 和 O 2p 轨道杂化形成的. 但是随着 Pb 浓度的增加, 整个态密度向高能方向发生了微小的移动, -5.4 eV 处的一个特征峰消失, 导带弥散性增强.

图 5 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 能带结构

Fig.5 The calculated band structure of $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

图 6 理论计算的 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 态密度

Fig.6 The calculated density of states(DOS) for $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

(a) the total DOS of $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, (b) the partial DOS of $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, (c) the partial DOS of $\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$

图 6(b-c)给出两种情况的分态密度, 在上价带 0.0 至 -5.0 eV, 主要由 O 2*p* 态和 Ti 3*d* 态构成. 这种展宽的价带特征表明 O 2*p* 主要为占据态, 这是由于 O 原子电负性比 Ti 原子的电负性大造成的; 在导带结构中, 除了主要的 Ti 3*d* 和 O 2*p* 的贡献外, 还有部分 Sr 和 Pb 的 4*p*、6*p* 和 6*s* 态的贡献, 这表明在导带中除了主要的 O 2*p* 态与 Ti 3*d* 态的轨道杂化外, O—Pb 和 O—Sr 也具有一定轨道杂化, 所有这些杂化都起着降低原子间的短程排斥力的作用, 有利于铁电畸变的形成, 与 PbTiO_3 的铁电行为类似^[28].

2.5 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶体的铁电性质

上面的计算结果都显示固溶体 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的带隙值主要是由 Ti—O 键决定的, 体系的 Ti 3*d* 和 O 2*p* 轨道强烈杂化, 即 Ti 原子在 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的铁电相变中起着非常重要的作用. 当 Ti 原子沿 *c* 轴向 O 原子发生相对位移时, Ti 原子将偏离 O 八面体中心, 导致正负电荷中心的偏移, 因此沿 *c* 轴将产生电偶极矩 μ 和自发极化 p_c :

$$\mu = \sum q_i r_i \quad (5)$$

$$p_c = \mu/V \quad (6)$$

式(5)和(6)中 r_i 为偏心位移, q_i 为有效电荷, V 为晶胞体积.

为了定性说明 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 铁电性质, 表 1 是我们考虑了电子的贡献, 利用上面的公式通过 Berry 相的计算得到的电偶极矩 μ 和自发极化值 p_c . 从表 1 的数据可以看出, 在相同的 Ti 原子位移情况下, 随着 Pb 摩尔比的增大, 偶极矩 μ 和自发极化值 p_c 都略有增加. 但对于 Ti 原子相对于 Sr 和 Pb 原子沿 *c* 轴位移的情况, 随着位移的增加, 偶极矩和自发极化值急剧增大. 计算结果表明, Ti 原子在 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的铁电性中起着非常重要的作用, 由于 Ti 原子偏离氧八面体中心位置, 正负电荷中心不再重合. 即此时体系出现了某种程度的正交畸变, 在 *c* 轴产生了较大的电偶极矩和自发极化, 从而使固溶体 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 呈现铁电性.

表 1 $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 偶极矩和自发极化值
Table 1 The electronic dipole moment and spontaneous polarization of $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

Name	Type	$10^{29}\mu/(\text{C}\cdot\text{m})$	$p_c/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$
cube	1	0	0
tetragonal	2	0	0
$\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$	3	0	0
	4	1.792	0.301
	5	3.661	0.618
$\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$	3	0	0
	4	1.948	0.325
	5	3.882	0.649

1: the typical cubic SrTiO_3 , 2: the typical tetragonal PbTiO_3 , 3-5: Ti atoms move along the axis by up to 0.000, 0.010, and 0.020 nm,

respectively.

3 结 论

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 利用虚拟晶体近似模型计算了 PST 固溶体电子结构. 结果显示, 当钛酸锶铅固溶体中 Pb 的摩尔比 x 增大时, 晶胞体积膨胀, *c/a* 值增大, 当 $0.6 < x < 0.7$ 时, 固溶体从立方相转变为四方相. 通过对 PST 晶体态密度和能带结构的分析, 揭示了导致 PST 中 Ti 原子偏离 TiO_6 八面体中心而产生自发极化的原因, 解释了 PST 固溶体铁电性的发生的根本原因, 即 PST 固溶体中 O 原子的 2*p* 轨道和 Ti 原子的 3*d* 轨道发生了强烈的杂化作用所致.

References

- 1 Kawahara, T.; Yamamuka, M.; Yuuki, A.; Ono, K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, **35**: 4880
- 2 Naik, V. M.; Haddad, D.; Naik, R.; Mantese, J.; Schubring, N. W.; Micheli, A. L.; Auner, G. W. *J. Appl. Phys.*, **2003**, **931**: 731
- 3 Bhaskar, S.; Majumder, S. B.; Katiyar, R. S. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **80**: 3997
- 4 Kang, D. H.; Kim, J. H.; Park, J. H.; Yoon, K. H. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, **36**: 265
- 5 Chung, H. J.; Woo, S. I. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2001**, **19**: 275
- 6 Kim, G. H.; Kim, K. T.; Kim, D. P.; Kim, C. I. *Thin Solid Films*, **2004**, **447–448**: 688
- 7 Lee, C. K.; Lin, I. N.; Hu, C. T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, **77**: 1340
- 8 Cohen, R. E. *Nature*, **1992**, **358**: 136
- 9 Samantaray, C. B.; Sim, H. H.; Wang, H. *Phys. B*, **2004**, **351**: 158
- 10 Iniguez, J.; Vanderbilt, D.; Bellaiche, L. *Phys. Rev. B*, **2003**, **67**: 224107
- 11 Peng, Y. P.; Wang, Y. X.; Zhang, L.; Zhang, P. L.; Zhong, W. L. *Acta Phys. Sin.*, **2000**, **49**: 1140 [彭毅萍, 王渊序, 张磊, 张沛霖, 钟维烈. 物理学报, **2000**, **49**: 1140]
- 12 Wang, Y. X.; Zhong, W. L.; Wang, C. L.; Zhang, P. L. *Acta Phys. Sin.*, **2002**, **51**: 171 [王渊旭, 钟维烈, 王春雷, 张沛霖. 物理学报, **2002**, **51**: 171]
- 13 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, **136**: B864
- 14 Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- 15 Nordheim, L. *Ann. Phys.*, **1931**, **9**: 607
- 16 Kang, H. D.; Kim, J. H.; Park, J. H.; Yoon, K. H. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, **36**: 265
- 17 Jain, A.; Majumder, S. B.; Guo, R.; Bhalla, A. S.; Katiyar, R. S. *Mater. Lett.*, **2002**, **56**: 692
- 18 Kim, K. T.; Kim, C. I. *Thin Solid Films*, **2002**, **420–421**: 544
- 19 Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J. J. *Phys. -Condens. Matter*, **2002**, **14**: 2717
- 20 Marlo, M. *Phys. Rev. B*, **2000**, **62**: 2899
- 21 Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, **140**: A1133
- 22 Bolch, F. Z. *Physics*, **1928**, **52**: 555
- 23 Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J. *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**: 66713
- 24 Seidl, A.; Görling, A.; Vogl, P.; Majewski, J. A.; Levy, M. *Phys. Rev. B*, **1996**, **53**: 3764
- 25 Burstein, E. *Phys. Rev.*, **1954**, **93**: 632
- 26 Somiya, Y.; Bhalla, A. S.; Eric, L. *Cross International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, **3**: 709
- 27 Xing, X.; Chen, J.; Deng, J. X.; Liu, G. *J. Alloy. Compd.*, **2003**, **360**: 286
- 28 Cohen, R. E. *Nature*, **1992**, **358**: 1