

• 研究论文 •

钛酸铅和钛酸钡振动性质及铁电相变的密度泛函理论研究

谢颖^{a,b} 强亮生^a 仲华^{a,b} 于海涛^b 付宏刚^{*,a,b}

(^a 哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150010)

(^b 黑龙江大学化学化工与材料学院 哈尔滨 150080)

摘要 采用密度泛函赝势的方法, 研究了不同晶相的钛酸铅和钛酸钡的振动模式. 没有发现钛酸铅存在低温相变的证据, 而钛酸钡则存在四方-正交和正交-三角铁电相变. 振动频率随四方应变的变化关系表明, 随着四方应变的增大, 软模的频率增大, 在某一个临界点, 不稳定的软模转变为稳定的振模. 由于钛酸铅具有较大的四方应变, 使得其能够在四方相稳定下来, 而钛酸钡较小的四方应变是其仍能够发生低温铁电相变的一个重要原因.

关键词 铁电相变; 振动频率; 四方应变; 钛酸铅; 钛酸钡

A DFT Investigation of Vibrational Nature and Ferroelectric Phase Transition of BaTiO₃ and PbTiO₃

XIE, Ying^{a,b} QIANG, Liang-Sheng^a ZHONG, Hua^{a,b}

YU, Hai-Tao^b FU, Hong-Gang^{*,a,b}

(^a Department of Applied Chemistry, Ha'erbin Institute of Technology, Ha'erbin 150010)

(^b School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Ha'erbin 150080)

Abstract The vibrational modes of BaTiO₃ and PbTiO₃ in different crystalline phases have been investigated by means of density functional theory pseudopotential method. No evidences of low-temperature phase transition were found for PbTiO₃, while the tetragonal-orthogonal and orthorhombic-rhombohedral phase transitions were present for BaTiO₃. The variety of vibration frequency with tetragonal strain shows that the soft mode frequency increases with the tetragonal strain increasing followed by the transition of unstable soft mode to stable vibrational mode at a certain critical point. The tetragonal phase of PbTiO₃ is very stable owing to its large tetragonal strain, and relatively small tetragonal strain of BaTiO₃ is an important reason for its low-temperature phase transition.

Keywords ferroelectric phase transition; vibration frequency; tetragonal strain; PbTiO₃; BaTiO₃

钙钛矿型铁电体是为数最多的一类铁电体, 其原型相为简立方结构, 通式为 ABO₃, 没有铁电性. 钙钛矿中的正氧八面体有 3 个四重轴、4 个三重轴和 6 个二重轴, B 离子偏离中心的位移通常是沿着这 3 个高对称方向之一, 故自发极化也是沿这 3 个方向之一.

钛酸钡是最早发现的一种钙钛矿铁电体, 其居里温度以上为顺电相, 空间群为 *Pm3m*, 自发极化沿着四重

轴、二重轴和三重轴依次产生立方-四方顺电铁电相变、四方-正交铁电铁电相变和正交-三角铁电铁电相变. 对钛酸钡铁电相变的实验研究已经相当广泛, 包括采用中子散射、红外光谱、拉曼光谱等技术对其软光学模的研究、振动频率和阻尼系数等的系统研究^[1~3]. 随着计算方法的发展, 对铁电相变的研究已不再局限于实验的方法, 相关的理论预测和解释也日趋成熟. Khatib 和

* E-mail: fuhg@vip.sina.com

Received June 30, 2004; revised and accepted November 30, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 20171015, 20271019, 20301006)、黑龙江大学青年基金(No. Q200332)资助项目.

Ghosez^[4,5]分别采用非线性壳模型和密度泛函微扰理论研究了钛酸钡的晶格动力学, 而 Iniguez^[6]则采用了第一性原理方法计算了六方钛酸钡软光学模, 这些研究揭示了一些铁电相变的现象和规律.

钛酸铅是在高温和高频领域有较大应用潜力并受到实验与理论研究广泛关注的另一种钙钛矿结构铁电材料^[7]. 它与钛酸钡具有相同的构型, 差别仅仅在于 A 位原子不同. 虽然很多研究表明^[8-10], 钛酸铅只存在立方-四方铁电相变, 而不存在其他低温铁电相变, 但是仍有文献报道四方相钛酸铅存在某种程度的正交畸变^[11]. Garcia 等^[12]采用平面波赝势的方法对钛酸铅的稳定性和振动性质进行了研究, 指出 B1 振模的畸变在理论上会导致低温相变, 但是对于四方相钛酸铅的 Γ 点和其他较高对称点却没有发现其低温相变的可能性.

虽然钛酸铅和钛酸钡都具有相同的原型相, 但是相变行为相差甚远, 铁电相变过程中主要在四方相出现差别. 考虑到四方应变对体系能量的影响很大^[13], 再考虑到目前对钛酸钡铁电相变的研究大多局限于立方-四方顺电铁电相变, 而其实验相变过程中还包括四方-正交铁电相变和正交-三角铁电相变, 还没有系统理论研究, 所以本研究从四方相入手, 采用理论方法研究了钛酸钡和钛酸铅的振动性质, 以及四方应变对振动性质的影响, 并揭示两者铁电相变过程中的差异.

1 计算模型及方法

1.1 计算模型

钛酸铅和钛酸钡的晶胞取法见图 1. Pb(Ba)原子占据 8 个顶点, Ti 原子占据晶胞中心, 氧原子则占据 6 个面心位置, Z 轴方向上的氧记为 O_I , XY 平面上的氧分别标记为 O_{II} 和 O_{III} , 整个晶胞共由 5 个原子构成. 钛酸铅和钛酸钡各晶相的结构常数及原子坐标见表 1. 其中正交相和三角相分别为 $Amm2$ 和 $R3m$ 构型, 计算中对钛酸钡的这两个相采用赝斜胞处理, 即分别在其四方相的 X 轴和 Y 轴分别加上一定位移, 从而使得体系的对称性从 $P4mm$ 向 $Amm2$ 和 $R3m$ 构型转变. 钛酸铅的正交相和三角相的构型, 则是通过对其晶格常数、原子坐标等进行几何优化得到.

1.2 计算方法

各个振模的本征向量和本征频率可以通过计算 Hessian 矩阵得到. 该矩阵为体系的总能对原子位移的二次导数,

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}, \quad F_{ij} = \frac{H_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$$

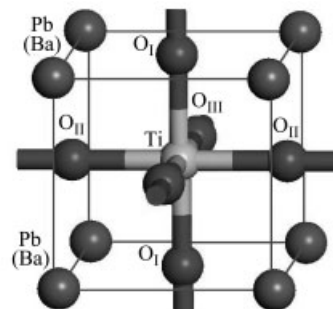


图 1 钛酸铅及钛酸钡的原型相

Figure 1 Proto-phase of $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$

其中 q_i 是 N 个原子体系的笛卡儿坐标 ($1 < i < 3N$), m_i 为原子的摩尔质量. 解此关于矩阵 F 的本征方程, 就可以得到各个振动模式的频率和本征向量. 其中振动频率为 F 矩阵的本征值的平方根, 而简振模则为该矩阵的本征向量. 负的本征值对应着处于能量局部极大值的振模, 通常来说, 这表明体系处于过渡状态, 所以对应于该本征值的简正模会使体系向能量局部极小值方向发生变化. 负本征值得到的振模显然是虚数, 为了便于表示, 采用负实数来表示.

采用 Cerius² 软件中的 Dmol³ 模块程序对钛酸铅和钛酸钡各个不同相的振模进行研究, 使用 DDN 基组, GGA-BLYP 泛函, K 点集为 $5 \times 5 \times 5$ 格点面, 能量截断半径为 300 eV 自洽场容差为 2.0×10^{-6} eV/atom, 并采用超软赝势. 所有计算在 SGI/Origin300 服务器上完成.

2 结果和讨论

2.1 振动模式与铁电相变序

立方相和四方相钛酸铅、钛酸钡 Γ 点的振模频率计算结果见表 2. 钛酸铅和钛酸钡每个晶胞中有 5 个原子, 故有 15 个晶格振动支, 其中 3 个为声学支, 与铁电相变无关, 剩下的 12 个为光学支, 在布里渊区中心 Γ 点 (0, 0, 0), 12 个光学模按照不同点群的不可约表示进行变换. 对于立方相, 它们按照 O_h ($Pm3m$) 点群的 $3T_{1u} + T_{2u}$ 不可约表示变换, 得到 3 个 T_{1u} 对称性的振模和一个 T_{2u} 对称性的振模. 经过相变进入四方晶系 ($P4mm$, C_{4v}^1) 后, T_{1u} 和 T_{2u} 模分别按照点群 C_{4v}^1 的不可约表示 $A + E$ 和 $B + E$ 变换, 得到 4 个对称性为 E 的振模, 3 个对称性为 A_1 的振模和一个对称性为 B_1 的振模. 经过相变进入正交相和三角相后, 则分别按照点群 C_{2v}^1 和 C_{3v}^1 的不可约表示变换. 表 2 中列出了钛酸铅在 Γ 点的 12 个光学模, 其中 T_{1u} 和 T_{2u} 是三重简并的, 而 E 对称性振模是二重简并的.

立方相钛酸铅的最低频振模为 -221.1 cm^{-1} , 而钛酸钡的最低频振模为 -248.0 cm^{-1} , 与实验所观察到的

表1 钛酸铅、钛酸钡的晶格常数及原子坐标
Table 1 Lattice constants and atomic coordinates of PbTiO_3 and BaTiO_3

	a/nm	c/nm	$a/(\text{^\circ})$	Ti 和 O_I	O_{II} 和 O_{III}	Ref.	
钛酸铅	立方相	0.3984	0.3984	90.000	(0.500, 0.500, 0.500)	(0.500, 0.000, 0.500)	[14]
					(0.500, 0.500, 0.000)	(0.000, 0.500, 0.500)	
	四方相	0.3902	0.4156	90.000	(0.500, 0.500, 0.538)	(0.500, 0.000, 0.617)	[14]
					(0.500, 0.500, 0.118)	(0.000, 0.617, 0.500)	
	正交相	0.3935	0.4071	89.049	(0.500, 0.520, 0.520)	(0.500, 0.068, 0.571)	—
					(0.500, 0.568, 0.072)	(0.000, 0.574, 0.576)	
三角相	0.4015	0.4015	89.341	(0.519, 0.519, 0.519)	(0.561, 0.059, 0.561)	—	
				(0.561, 0.561, 0.588)	(0.059, 0.561, 0.561)		
钛酸钡	立方相	0.4010	0.4010	90.000	(0.500, 0.500, 0.500)	(0.500, 0.000, 0.500)	[15]
					(0.500, 0.500, 0.000)	(0.000, 0.500, 0.500)	
	四方相	0.3997	0.4041	90.000	(0.500, 0.500, 0.520)	(0.500, 0.000, 0.488)	[15]
					(0.500, 0.500, -0.026)	(0.000, 0.488, 0.500)	
	正交相	0.3984	0.4018	89.824	(0.500, 0.508, 0.508)	(0.500, -0.015, 0.477)	[16]
					(0.500, 0.477, -0.015)	(0.000, 0.486, 0.486)	
三角相	0.4003	0.4003	89.840	(0.487, 0.487, 0.487)	(0.511, 0.019, 0.511)	[16]	
				(0.511, 0.511, 0.019)	(0.019, 0.511, 0.511)		

表2 立方相、四方相钛酸铅及钛酸钡的振模频率(cm^{-1})
Table 2 Vibration modes of PbTiO_3 and BaTiO_3 in cubic and tetragonal phase (cm^{-1})

振动模	立方相				振动模	四方相		
	PbTiO_3	Ref. [17]	BaTiO_3	Ref. [2]		PbTiO_3	Ref. [9]	BaTiO_3
T_{1u}	-221.1	-182.0	-248.0	soft	$E(1\text{TO})$	127.1	88	-148.5
					$A_1(1\text{TO})$	168.5	147	171.1
T_{1u}	88.3	63.0	165.3	182.0	$E(2\text{TO})$	205.7	220	177.4
					$A_1(2\text{TO})$	373.0	359	323.3
T_{2u}	223.0	—	263.4	—	E	281.5	289	287.8
					B_1	294.8	289	291.2
T_{1u}	466.9	447.0	453.2	482.0	$E(3\text{TO})$	515.4	505	475.4
					$A_1(3\text{TO})$	744.1	646	543.8

软模一致. 由于虚模的存在, 使得各原子沿着该振模本征矢方向振动时体系能量降低, 体系将从亚稳态向更为稳定的状态转变, 会发生立方-四方铁电相变. 这与 King-Smith 和 Vanderbilt^[18]的结果相一致. 实际上, 立方到四方的相变在立方相钙钛矿中是普遍存在的. 四方相钛酸铅的最低频振模频率为 127.1 cm^{-1} , 实验值为 88.0 cm^{-1} , 是稳定的振模, 这表明钛酸铅的 Γ 点上不存在软模, 不会发生四方正交铁电相变. 而四方相钛酸钡则存在虚模, 说明四方相钛酸钡仍是亚稳态, 仍可以继续发生结构转变而进行下一个相变. 为了研究相变序的问题, 计算了钛酸铅和钛酸钡低温相的振模频率, 结果如表 3 所示.

由表 3 可知, 钛酸钡的立方相、四方相和正交相都

存在虚模, 这表明体系处于亚稳态. 随着原子沿着该软模本征矢方向振动, 体系能量降低, 转变为较低对称性的稳定相. 随着温度的下降, 钛酸钡的对称性逐渐降低, 最后在三角相稳定下来. 在这个过程中, 依次经历的是立方-四方铁电相变、四方-正交铁电相变和正交-三角铁电相变, 实验上这三个相变发生的温度分别 120 , 5 和 $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[19]. 而计算结果表明钛酸铅低温相的振模都是稳定的, 不存在软模, 随温度降低只能发生立方-四方铁电相变, 并且在四方相稳定下来. 这一相变的居里温度 $490 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[19].

2.2 四方应变对振模频率的影响

计算不同四方应变下的振模频率时, 晶胞体积保持

表3 钛酸铅及钛酸钡最低频振模(cm^{-1})Table 3 The lowest frequency modes of PbTiO_3 and BaTiO_3

	立方相	四方相	正交相	三角相
钛酸铅	-221.1	127.1	69.6	67.9
钛酸钡	-248.0	-148.5	-144.6	166.4

不变, 并对不同四方应变下的构型进行了几何优化, 计算结果见图 2 和图 3. 从图 2 可知, 随着四方应变的产生, 最低频振模频率逐步增大, 当 c/a 达到某一个临界值时, 振模变为正值, 振模振动变得稳定起来. 钛酸铅在 c/a 约为 1.045 时, 最低频振模频率变为正值; 而钛酸钡在 c/a 约为 1.053 时, 最低频频率变为正值. 这表明大的四方应变可以使得体系的振动变得稳定, 即体系在大的四方应变下可以变为稳定的相. 由于钛酸铅室温时的应变约为 6%^[19], 大于临界 c/a 值, 所以其四方相在室温下可以成为稳定的基态, 这与 Cohen^[19]的计算结果一

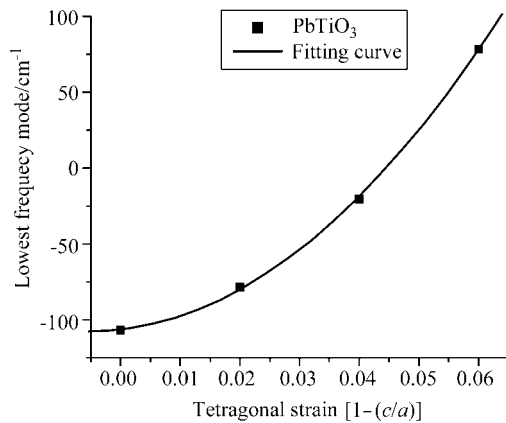


图2 钛酸铅四方应变-最低频振模曲线

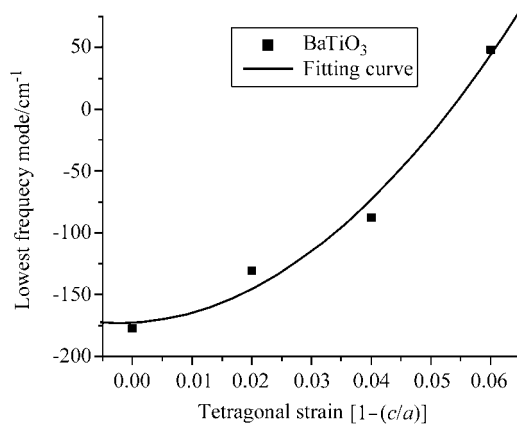
Figure 2 Tetragonal strain-lowest frequency mode curve of PbTiO_3 

图3 钛酸钡四方应变-最低频振模曲线

Figure 3 Tetragonal strain-lowest frequency mode curve of BaTiO_3

致. 而对于钛酸钡, 实验表明其室温下的四方应变约为 1%^[19], 远远小于其 c/a 的临界值, 所以其四方相为亚稳态, 原子的振动仍是不稳定的, 在温度降低时, 仍可以发生低温铁电相变.

3 结论

采用 DFT-GGA 方法计算了钛酸铅及钛酸钡不同晶相的振动模式, 振模计算的结果为: 钛酸铅只有立方相存在虚模, 而钛酸钡的立方相、四方相和正交相均存在着虚模. 这表明钛酸铅不存在低温铁电相变; 而钛酸钡则可以发生立方-四方顺电铁电相变、四方-正交铁电相变和正交-三角铁电相变, 在这个过程中钛酸钡的对称性逐渐降低, 从 $Pm3m$ 构型依次经过 $P4mm$, A_{mm2} , 最后在 $R3m$ 稳定下来.

振模与四方应变的计算结果表明, 软模频率随着四方应变逐渐增大而增大, 在某一个临界点, 从不稳定的振模转变为稳定的振模. 由于钛酸铅具有较大的四方应变, 使得其能够在四方相稳定下来; 而对于钛酸钡, 较小的四方应变是其仍能够发生低温铁电相变的一个重要原因.

References

- Shirane, G.; Frazer, B. C.; Minkiewicz, V. J.; Leake, J. A. *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *19*, 234.
- Luspin, Y.; Servoin, J. L.; Gervais, F. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1980**, *13*, 3761.
- Scalabrin, A.; Chaves, A. S.; Shim, D. S.; Porto, S. P. S.; *Phys. Status Solidi B* **1977**, *79*, 731.
- Khatib, D.; Migoni, R.; Kugel, G. E.; Godefroy, L. *J. Phys.: Condens Matter* **1989**, *1*, 9811.
- Ghosez, P.; Cockayne, E.; Waghmare, U. V.; Rabe, K. M. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 836.
- Iniguez, J.; Garcia, A.; Perez-Mato, J. M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, *12*, 387.
- Ueda, I.; Ikegami, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1968**, *7*, 236.
- Cohen, R. E. *Nature* **1992**, *358*, 136.
- Freire, J. D.; Katiyar, R. S. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 2074.
- Fontana, M. D.; Idrissi, H.; Kugel, G. E.; Wojcik, K. J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1991**, *3*, 8695.
- Kobayashi, J.; Uesu, Y.; Sakemi, Y. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 3866.
- Garcia, A.; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 3817.
- Cohen, R. E.; Krakauer, H. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 6416.
- Yu, H.-T.; Fu, H.-G.; Chi, Y.-J.; Min, X.-M.; Zhang, X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, *22*, 1185 (in Chinese). (于海涛, 付宏刚, 池玉娟, 闵新民, 张新, 高等学校化学学报, **2001**, *22*, 1185.)

-
- 15 Chen, Z.-X.; Chen, Y.; Jiang, Y.-S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5766.
- 16 Kwei, G. H.; Lawson, A. C.; Billinge, S. J. L.; Gheong, S. *W. J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2368.
- 17 Waghmare, U. V.; Rabe, K. M. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 6161.
- 18 King-Smith, R. D.; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 5828.
- 19 Zhong, W.-L. *Ferroelectric Physics*, Science Press, Beijing, **1998**, pp. 24, 253 (in Chinese).
(钟维烈, 铁电体物理学, 科学出版社, 北京, **1998**, pp. 24, 253.)

(A0406309 SHEN, H.; LING, J.)