

LiNbO₃ 晶体中离子间相互作用势的经验参量的确定*

冯少新 李宝会 金庆华 郭振亚 丁大同[†]

(南开大学物理系, 天津 300071)

(2000 年 5 月 15 日收到)

对铁电物质 LiNbO₃ 晶体作电子壳模型模拟, 用经验参量化方法确定该三元系氧化物离子间相互作用势的经验参量, 因该晶体存在共价结合特性, 附加考虑了键弯曲作用势. 弛豫拟合方法的采用, 使得所得参量集优于早期报道的结果.

关键词: 铌酸锂, 壳层模型, 经验参量, 离子间相互作用势

PACC: 6000, 6150L

1 引 言

铌酸锂(LiNbO₃)是无自然对应物的铁电体物质. 它具有很高的热电、压电、电光以及光弹系数. 这些优异的物理性能使得 LiNbO₃ 在材料学科中占据了重要的地位. 自从 1965 年用提拉(czochralski 技术)法^[1]实现 LiNbO₃ 晶体人工生长以来, 由于它不断地展现新的技术应用背景性能, 至今 LiNbO₃ 仍然是经久不衰的材料研究中之热点.

在室温下 LiNbO₃ 晶体为铁电相, 属三方晶系, R3c 空间群. 其结构可视为由氧离子的畸变六角密堆积形成三种氧八面体, 最小的八面体由 Nb 离子占据, 体积居间的八面体为 Li 离子占据, 而最大的八面体空着(用“□”表示). 沿 c 轴方向八面体的堆积顺序为

... Li Nb □ Li Nb □ Li Nb □ ...

高于居里温度(1100—1200℃) LiNbO₃ 晶体转变为空间群 R3c 的顺电相, Li 离子处在氧三角平面上, 与 Nb 离子相距 c/4, Nb 离子则处在两个氧三角平面中间, 处在该相的 LiNbO₃ 晶体是非极性的.

直到 90 年代中期, 对 LiNbO₃ 晶体电子结构第一性原理(ab initio 计算)的基础研究仍然不多, 有人^[2]将这种现实的原因归结为 LiNbO₃ 的低对称

性. 对 LiNbO₃ 晶体具有代表性的经验途径研究可参看 1989 年以来 Tomlinson, Donnerberg 等的一系列文献^[3-5].

经验(empirical)途径将晶体中离子相互作用模型化, 通过调整既定模型中所涉及的参量使基于它们对理想完善晶体一系列物理性质的计算值与实验有尽可能的符合(即经验参量化-parameterization). 通过这样的拟合结果一方面可以评估理论质量; 一方面, 参量集选值确定后, 离子之间的相互作用就完全确定了, 从而可以进一步用它研究晶体的无序或局域态问题. 目前对于这类问题直接进行 ab initio 计算研究是十分困难的.

LiNbO₃ 是三元系氧化物晶体, 由于结构的低对称性以及共价结合特征的介入使源于典型离子晶体的经验模型应用效果受到影响: 即往往找不到一组既能复现晶体结构又能正确预言物性的参量集. 以 Tomlinson 等的研究为例, 根据他们报道的参量集, 能较好地复现 LiNbO₃ 晶体的结构, 却不能很好地预言介电性和弹性, 见表 1 列举的数据.

Tomlinson 等已指出他们的拟合结果中, $\epsilon_{11}(0)$, $\epsilon_{33}(0)$ 和 C_{14} 与实验数据出现了明显的不符. 我们根据 Tomlinson 等文中提供的势参量进一步计算得到高频介电常量 $\epsilon_{11}(\infty)$ 和 $\epsilon_{33}(\infty)$ 的结果分别是 2.06 和 1.83. 这种与实验数据的量级不符预示以这个拟

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 715-001-0102)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

合结果所对应的离子相互作用在原子尺度上讨论 LiNbO₃ 光学性质机理可能会严重地失实.

表 1 LiNbO₃ 晶体物理性质的计算值与实验值之间的比较

实验数据 ⁶¹	Tomlinson 计算值	本文参量集	
		I 计算值	II 计算值
C ₁₁	20.3	21.30	21.27
C ₁₂	5.3	8.91	5.14
C ₁₃	7.5	6.90	7.47
C ₁₄	0.9	-3.67	2.66
C ₃₃	24.5	22.28	25.19
C ₄₄	6.0	6.92	6.86
C ₆₆	7.5	6.20	8.06
ε ₁₁ (0)	84.1	81.07	27.48
ε ₃₃ (0)	28.1	33.56	40.74
ε ₁₁ (∞)	46.5	(2.06*)	17.68
ε ₃₃ (∞)	27.3	(1.83*)	25.68

表中 ε₁₁(0), ε₃₃(0) 为静态介电常量, ε₁₁(∞), ε₃₃(∞) 为高频介电常量; C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₃₃, C₄₄, C₆₆ (10¹⁰ N m⁻²) 为弹性常量. 括号内标“*”的数据是我们根据 Tomlinson 的经验参量集计算得到的高频介电常量结果, Tomlinson 等人并未报道.

一般而言, 拟合结果与优化途径有关, 所以本文的一个目的是进一步调试模型参量以求尽可能地提高与实验数据的拟合质量. 表 1 中还例举了我们在调试参量中找到的两组经验参量集, 显然它们更接近实验数据.

鉴于经验模型的唯一性和近似性, 拟合结果显然不是唯一的. 本文另一个目的是根据后续研究(例如用拟合确定的离子相互作用势计算缺陷形成能)的权衡, 有倾向地适当放宽对某些物性数据的允许拟合误差, 而换取对另一些物性数据(敏感于缺陷能计算的因素)拟合精度的提高.

2 模型及经验参量的确定

Dick 和 Overhauser^[7] 建议的电子壳模型在典型离子晶体研究领域取得成功^[8] 于 70 至 80 年代被进一步引用于二元系氧化物晶体^[9] 80 年代被引用于三元系氧化物晶体. 这期间的研究特征是突出对材料分析的应用(如 UO₂: 核燃料; TiO₂: 传感器及染料材料; La₂CuO₄: 高温超导材料) 而论证模型合理性的斟酌已降为次要.

电子壳模型(shell model) 将离子进一步视为由

实心(带电量为 X, 质量为 M → M_{ion}) 电子壳(带电量为 Y, 质量为 m → 0) 组构, 两者之间以各向同性简谐恢复力相耦合, 离子总电荷为 Q = X + Y. 这样晶体的组构单元在种类和数量上都增加了一倍; 位移极化和电子云极化统一用电子壳和实心的位移表示. 晶体组构单元之间的相互作用有四类:

1. 每个离子自身的电子壳(s) 与实心(c) 之间的相互作用

$$\phi_{s-c} = \frac{1}{2} k \cdot |r_c - r_s|^2. \quad (1)$$

Tomlinson 等在研究 LiNbO₃ 时, 在 φ_{s-c} 中增添了四次幂项, 但根据我们的考察这是他们预言高频介电常量过于小的主要原因, 所以我们未采纳.

2. 不同离子的电子壳、实心之间的 Coulomb 作用

$$\begin{aligned} \phi_{\text{Coulomb}} : & X_i X_j / |r_{ic} - r_{jc}| \text{ 和} \\ & X_i Y_j / |r_{ic} - r_{js}| \text{ 和} \\ & Y_i Y_j / |r_{is} - r_{js}| \quad (i \neq j), \end{aligned} \quad (2)$$

其中 i ≠ j 表示同属于一个离子自身的电子壳与实心之间不计 Coulomb 作用.

3. 不同离子的电子壳之间的短程非 Coulomb 排斥作用, 其中正、负离子之间的非 Coulomb 作用按 Born-Mayer 势形式描述,

$$\begin{aligned} \phi_{\text{non-Coul}}(r) &= A_i \exp(r/\rho_i) \\ (i = 1 \text{ 表示 } \text{Nb}^{5+} \cdot \text{O}^{2-} \text{ 作用势;} \\ & 2 \text{ 表示 } \text{Li}^+ \cdot \text{O}^{2-} \text{ 作用势}), \end{aligned} \quad (3)$$

负、负离子之间的非 Coulomb 作用按 Buckingham 势形式描述,

$$\phi_{\text{non-Coul}}(r) = A_3 \exp(r/\rho_3) - C_3/r^6. \quad (4)$$

另外, 考虑正离子的半径较小, 将正、正离子之间的非 Coulomb 作用忽略.

4. 鉴于氧化物晶体具有共价结合特征, 因此在对 LiNbO₃ 的能学(energetics) 讨论中除上面列举的两体相互作用外还增添了涉及三体的键弯曲(bond-bending) 作用项,

$$\phi_{\text{bend}}(r) = \frac{1}{2} k_b (\theta - \theta_0)^2, \quad (5)$$

其中 θ 为 O-Nb-O 三个离子电子壳中心连线的夹角, θ₀ 是平衡时键角, 根据以上诸式, 应有 14 个待定参量. 考虑到 Li 离子电子极化率, α_{Li} = Y_{Li}²/k_{Li} 很小, 因此近似取 k_{Li} → ∞, Y_{Li} = 0 而将待拟合确定的参量个数约减为 12 个.

可将 12 个独立选值参量所构成的参量集视作“12 维参量空间”中的一个点. 显然不能通过对空间

中所有点的一一枚举来进行拟合,所以要在空间中设置一个起点,然后通过某种优化途径,从起始点逐步逼近合理参量集的位置.为此要建立一个定量描述优化程度的目标函数.

作为起始点的尝试参量集取值有一定的任意性,但对取值的合理性也要有所估计.例如介电常量的计算结果是十分敏感于模型参量和势参量的.根据 LiNbO₃ 晶体介电常量高的特点,要增大电子壳的带电量 Y 的设值,减小电子壳与实心耦合系数 k 的设值,以保证有较高的电子极化率 $\alpha = Y^2/k$.

我们采用了与 Tomlinson 等有所不同的拟合手续——即所谓弛豫拟合(relaxed fitting)方法^[10].初始尝试参量集对应着确定的离子互作用,于是首先可根据它按晶格能量最小原理优化晶胞参量以及离子位置而得到消除内、外应力的结构.其次仍根据尝试参量集对应的离子互作用连同能量最小化的结构进一步计算 LiNbO₃ 晶体的介电常量和弹性常量.经过以上两步,就得到与初始参量集对应的有关结构的计算值 $\{S_i\}_{\text{计算}}$ 和有关物理性质的计算值 $\{P_j\}_{\text{计算}}$.显然在这种最初的尝试中,预期它们与实验观测值 $\{S_i\}_{\text{实验}}, \{P_j\}_{\text{实验}}$ 会有显著的偏差,可以根据偏差来建立定量评估优化程度的目标函数 F ,

$$F = u \sum_i (S_i\text{计算} - S_i\text{实验})^2 / S_i^2\text{特征} + v \sum_j (P_j\text{计算} - P_j\text{实验})^2 / P_j^2\text{特征} \quad u, v > 0 \quad (6)$$

显然 F 恒大于零,这个数值越小,拟合误差就小,实现优化目标的程度就高. u, v 是权重因子.一般而言,在拟合中首要保证复现结构的精度,所以我们在目标函数中将结构权重因子和物性权重因子分别取成 $u = 100$ 和 $v = 1$.

(6) 式中还出现注有“特征”的参量集 $\{S_i\}_{\text{特征}}, \{P_j\}_{\text{特征}}$.显然如若它们取实验值 $(S_i\text{计算} - S_i\text{实验})^2 / S_i^2\text{实验}$ 或 $(P_j\text{计算} - P_j\text{实验})^2 / P_j^2\text{实验}$ 就直接表征计算值与实验数据的相对误差.然而对于为零或趋零的实验数据,就不宜用这种直接表征方式.

以氧原子在六方晶胞中的分数坐标($x = 0.0492, y = 0.3446, z = 0.0647$)为例,如果直接采用相对误差表征,就会过分突出对 x 和 z 拟合误差的影响,为了消除这种不合理,我们将出现在分母上的氧位分数坐标特征值一律取为 1.00.弹性常量 7 个实验值中最大者达到 $25(10^{10} \text{ N m}^{-2})$ 而最小者仅为 $0.9(10^{10} \text{ N m}^{-2})$;根据同样的理由,我们将弹性常量的特征值一律取为 $10(10^{10} \text{ N m}^{-2})$.

在目标函数中的晶格常量和介电常量特征值则取其实验值.

以上介绍了如何由初始尝试参量集得到与之相应的目标函数 F 的数值的过程.下面通过优化手续逐步改善参量集使 F 值达到极小.表 2 列出我们得到有关电子壳模型参量和互作用势参量的两组优化结果.表 3 和表 1 则列出根据表 2 参量集计算得到 LiNbO₃ 晶体的结构和物理性质的拟合结果.

表 2 离子间相互作用势参量及电子壳模型参量

短程势参量	参量集 I	参量集 II	电子壳模型参量	参量集 I	参量集 II
A_1/eV	5121.9	6373.6	$Y_{\text{Nb}}/ e $	-36.0	-36.0
$\rho_1/10^{-1}\text{nm}$	0.27543	0.27211	$k_{\text{Nb}}/10^2\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$	16553	13374
A_2/eV	144.27	246.64	$Y_{\text{O}}/ e $	-2.5376	-2.4660
$\rho_2/10^{-1}\text{nm}$	0.35614	0.32554	$k_{\text{O}}/10^2\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$	11.397	11.459
A_3/eV	270.35	198.80	三体作用势参量	参量集 I	参量集 II
$\rho_3/10^{-1}\text{nm}$	0.40510	0.42612	$k_1/\text{eV}\cdot\text{rad}^{-2}$	0.0	0.51548
$C_3/10^{-6}\text{eV}\cdot\text{nm}^6$	11.117	21.277	$\theta_0(^{\circ})$	90	90

表 3 LiNbO₃ 晶体结构参量的计算值与实验值之间的比较

结构参量	实验值 ^[11]	参量集 I	参量集 II
a	5.148	5.1477	5.2547
c	13.863	13.564	13.906
x_{Oc}	0.0492	0.01481	0.01816
y_{Oc}	0.3446	0.37173	0.35736
z_{Oc}	0.0647	0.06385	0.07553
x_{Os}	0.0492	0.06293	0.06713
y_{Os}	0.3446	0.34061	0.36516
z_{Os}	0.0647	0.07164	0.08350
z_{Nbs}	0.0	-0.00026	0.00100
z_{Li}	0.2829	0.28738	0.27500

表中 a, c 是六方晶胞晶格常量($x_{\text{O}}, y_{\text{O}}, z_{\text{O}}$)是一个具有代表性的氧离子的六方分数坐标,因为晶胞中的其他氧离子的位置都可以基于这个氧离子的坐标通过对称操作确定下来,而下脚标 c 和 s 分别代表离子实心(core)和电子壳(shell),我们认为晶体在平衡状态下离子的实心与电子壳非同心的,由此说明单胞中离子是有偶极矩的.同样处在 3 次对称轴上的 Nb 离子的实心与电子壳的六方坐标为 $(0, 0, 0)$ 与 $(0, 0, z_{\text{Nbs}})$,由于 Li 离子不考虑自身极化即电子壳中心与实心重合,其六方坐标为 $(0, 0, z_{\text{Li}})$.

从目标函数 F 的大小比较,参量集 I 要优于参量集 II,但是通过进一步计算声子色散曲线发现由参量集 I 计算的谱线出现了“软模”,所以这一组结果因关系到晶体的非稳定而在以后的应用中被舍去,而由参量集 II 计算的声子谱满足晶格的稳定条件而被作为最终的结果.

3 讨 论

与 Tomlinson 等报道的拟合结果相比,根据我

们目前的经验参量集(见表 2)推演的 LiNbO_3 晶体物理性质计算值与实验数据间符合程度均有所提高,特别是高频介电常量的计算值有重大的改进(见表 1)。虽然参量集 II 中 $\epsilon_{11}(\infty)$ 的计算值与实验数据有成倍的差别,但是对于后续的研究(例如讨论缺陷问题)中我们所关注的电位移矢量 D 作用下的离子极化行为已不带来严重的影响。这是因为由 $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E$ 可知 $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} D$, 当介电常量很大时,电极化强度矢量很接近于电位移矢量。而在 $\epsilon_{11}(\infty)$ 实验值 46.5 与计算值 17.7 对应的电极化强度矢量与电位移矢量的比例关系分别是 0.978 与 0.944 的微小差别。

在我们采用的弛豫拟合方法中,每次根据尝试参量集计算目标函数时都首先要按能量最小原理优化结构(优化结构时,我们采用 $D-F-P$ 变尺度方法较大地节省了计算工作量),即在总体优化过程中嵌套着子优化过程。这种手续有利于提高拟合的质量。

目标函数 F 实质上以尝试参量集为自变量,使 F 达到最小是求解多元函数极值问题,由于多个极值的存在,致使不同的尝试起点会使优化结果达到不同的极小结果。目前尚无排除优化结果被局域极小陷阱俘获的好办法,于是我们采用广泛地设置不同起点(上百余组),分别进行优化,而以它们之中具有最小 F 值者作为全局极小的近似。

- [1] A. A. Ballman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(1965), 112.
 [2] W. Y. Ching, Z. Q. Gu, Y. N. Xu, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 1992.
 [3] S. M. Tomlinson, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **85**(1989), 367.
 [4] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow *et al.*, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 11909.
 [5] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 4877.
 [6] R. S. Weis, T. K. Gaylord, *Appl. Phys.*, **A37**(1985), 191.

- [7] B. G. Dick, A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **112**(1958), 90.
 [8] S. X. Feng, Q. H. Jin, Z. Y. Guo *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 1811 [in Chinese] 冯少新、金庆华、郭振亚等, *物理学报* **47**(1998), 1811].
 [9] S. X. Feng, B. H. Li, Q. H. Jin *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **49**(2000), 1307 [in Chinese] 冯少新、李宝会、金庆华等, *物理学报* **49**(2000), 1307].
 [10] J. D. Gale, *Phil. Mag.*, **B73**(1996), 3.
 [11] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**(1966), 997.

DETERMINATION OF EMPIRICAL PARAMETERS OF INTER-IONIC POTENTIALS FOR LITHIUM NIOBATE*

FENG SHAO-XIN LI BAO-HUI JIN QING-HUA GUO ZHEN-YA DING DA-TONG

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 15 May 2000)

ABSTRACT

As a kind of important ferroelectric materials, lithium niobate is studied using shell model. The inter-ionic potential parameters and the shell model parameters are determined by empirical parameterization. Three-body bond bending terms is used to model the directional character of covalent bonds. Employment of relaxed fitting method makes our result better than the old one.

Keywords: lithium niobate, shell model, empirical parameters, inter-ionic potentials

PACC: 6000, 6150L

* Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 715-001-0102).