

K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 四方铁电结构的 第一性原理研究*

彭毅萍 王渊旭 张 磊 张沛霖 钟维烈

(山东大学物理系 济南 250100)

(1999 年 10 月 15 日收到;1999 年 11 月 7 日收到修改稿)

在广义梯度近似(GGA)下利用全电势线性化的缀加平面波法(FLAPW)的总能量计算,确定了K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃固溶体的四方精细结构,即B位离子(Ta和Nb)在铁电相的平衡构型.结果表明,Ta相对于氧八面体沿[001]方向有约为0.005 nm的偏心位移,而Nb的偏心位移约为0.016 nm,铁电非稳的发生主要应归因于后者.

PACC: 7115B, 7780

1 引 言

固溶体 K(Ta_{1-x}Nb_x)O₃(KTN)是一种有着重要应用和科研价值的铁电材料^[1].它的压电特性可方便地用组分浓度进行调节,基于它的掺杂晶体可用作丰富的光学活性媒质.在 $x \geq 0.05$ 的大部分浓度范围内,该固溶体具有与 KNbO₃ 相同的相变系列.由于其另一端组分(先兆型铁电体 KTaO₃)的介入,这些相变的本质变得更为复杂.

第一性原理计算已广泛应用于诸多钙钛矿型复合物材料^[2-5].但是,对于它们的固溶体的类似研究还刚刚开始^[6,7],主要困难在于如何对组分浓度作出直接而有效的处理. KTaO₃:Nb 的 X 射线光电子谱^[8](XPS)表明,Nb 占据与 Ta 相同或相近的位置;另外,K(Ta_{0.91}Nb_{0.09})O₃的 XAFS 实验^[9]显示,Nb 位于偏离氧八面体中心的位置,而且它的偏心位移比 Ta 大得多.尝试从理论上解释这些实验事实无疑是吸引人的.

本文寻求与总能量极小相对应的四方 K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 晶体 B 位离子的最优构型.为此,在计算中仅选择 Ta 和 Nb 作为弛豫原子,而将 K 和 O 原子固定在实验位置上.对组分浓度 x 运用加合原则,借此将 B 位复合离子(Ta,Nb)“分解”成 Ta 和 Nb 以单独进行处理.然后,应用全电势线性化的缀加平面波法^[10]对“分解”而得的 KTaO₃ 和 KNbO₃

亚晶胞分别进行计算.最后将单质组分“合成”为合金材料,由此获得固溶体中 B 位离子的位形信息,并与相关实验结果进行了比较.

2 模型选择与计算

本文所用结构参数采用 Hewat 等^[11]报道的四方 K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 晶体的中子散射实验结果,有关数据及计算取点示例共同列在表 1 中.为突出研究重点,引入下面几个合理的约束条件以减少与结构确定相关的独立变量及计算量.

首先,假定原型相的 K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 晶体具有理想的立方结构,即每一个 Ta 和 Nb 原子均位于钾立方及氧八面体的中心.在立方—四方相变发生后,所有原子都将偏离立方参考结构中的理想位置.在一个保持 K 原子固定不动的坐标系中,B 位复合离子(Ta,Nb)沿[001]方向的位移为 $\Delta(Ta,Nb) = -0.012a$ ^[11]($a = 0.4006$ nm).考虑到实验值 $\Delta(Ta,Nb)$ 实际上是相互作用的 Ta 和 Nb 原子各自沿[001]方向位移(分别表示为 $\Delta(Ta)$ 和 $\Delta(Nb)$)的一种平均效应,假设加合原则在这里成立,即有

$$\Delta(Ta,Nb) = \Delta(Ta)(1-x) + \Delta(Nb)x. \quad (1)$$

在常压下,直至温度 0K KTaO₃ 仍具有立方结构,其 Ta 离子被紧束缚在中心位置.在 KTN 中,由于偏心离子 Nb 的作用,Ta 将有可能发生一定程度的偏心位移.为此,可以在[001]方向上位于氧八面

* 国家重点基础研究规划项目(批准号 G19980614-04-06)资助的课题.

体中心附近选取若干 Ta 的位置作为计算点(即,使 $\Delta(Ta) \approx \Delta(O)$). 再由(1)式,可方便地得到一系列 $\Delta(Ta)$ 和 $\Delta(Nb)$ 的位移对,如表 1 所示. 这样, B 位离子的弛豫位置实际上可以仅由一个独立参数($\Delta(Ta)$ 或 $\Delta(Nb)$)来限定.

表 1 四方 $K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O_3$ 的结构参数
以及 Ta 和 Nb 原子位置的计算取点示例

结构参数 ^[11]	$\Delta(K)=0.0$ $\Delta(Ta, Nb)=-0.012a$, $\Delta(O_1)=-0.0221a$ $\Delta(O_2)=\Delta(O_3)=-0.0235a$				
计算点编号	...	n-1	n	n+1	...
$\Delta(Ta)/a$...	-0.0171	-0.0221	-0.0271	...
$\Delta(Nb)/a$...	-0.0055	0.0009	0.0073	...
$\Delta(Ta)+0.0221$...	0.005	0.0	-0.005	...
$\Delta(Nb)+0.0221$...	0.0166	0.023	0.0294	...

根据文献 [11] 四方相 $K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O_3$ 中三类氧原子的 [001] 位移 $\Delta_1(O)$, $\Delta_2(O)$, $\Delta_3(O)$ 大小如表 1 所示. 由于 Ta 和 Nb 均占据固溶体的 B 位置, 它们周围氧原子的位型可以认为是相同的. 因此, 在以下对 $KTaO_3$ 和 $KNbO_3$ 亚晶胞的计算中, 各类氧原子均分别固定在位移 $\Delta(O_i)$ ($i=1, 2, 3$) 后的位置上.

另外, 本工作忽略了铁电相的四方应变, 尽管该应变导致的钙钛矿铁电体总能量的降低与单纯原子位移的效果同数量级^[2-4]. 对于在上述有限范围内弛豫的 B 位离子的不同位置, 可以认为 [001] 应变对能量的贡献相差不大. 由于能量方向上的平移并不改变总能量极小值的位置, 而由后者决定的体系平衡构型也不会受影响, 所以, 这样的处理是足够安全的. 为简单计, 在计算中 $KTaO_3$ 与 $KNbO_3$ 的晶格常数均取为 $a=0.4006$ nm (7.57a. u.).

我们采用 PLAPW WIEN97 版程序包^[12]对 $KTaO_3$ 和 $KNbO_3$ 原胞(包括 5 个原子)的总能量与 B 离子位置的关系进行计算. 相关的计算参数如下: K , Ta , Nb 和 O 原子的 muffin-tin 球半径分别取为 1.8, 2.0, 1.8 和 1.6 a. u., 控制基函数集大小的收敛参数 RK_{max} 被设为 8.0, 第一布里渊区按 $5 \times 5 \times 5$ 分格并选取 200 个 k 点.

至此, 两种完美晶体的总能量能被严格计算出. 为用它们表述两种晶体的合金(固溶体 $K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3$) 的总能量, 一种简单可行的处理方法是借助加合原则, 即采用近似表达式

$$E_{tot}(K(Ta_{1-x}Nb_x)O_3) = E_{tot}(KTaO_3)$$

$$\cdot (1-x) + E_{tot}(KNbO_3)x. \quad (2)$$

尽管上述关系并非精确成立, 但是, 正如后文所见, 理论结果与实验的比较仍给这一处理提供了相当的合理性.

3 结果与讨论

$KTaO_3$, $KNbO_3$ 和 $K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O_3$ 晶体的总能量对偏心位移的关系曲线分别示于图 1, 图 2 和图 3. 在所有图中, 横坐标位移均相对于氧八面体的中心, 单位为晶格常数 a ($a=0.4006$ nm), 纵坐标为 Rydberg 单位.

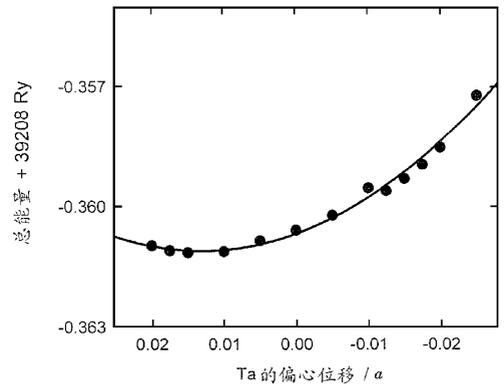


图 1 $KTaO_3$ 总能量与四方 [001] 方向 Ta 位移的关系

图 1 显示, $KTaO_3$ 晶体在 Ta 离子沿 [001] 的偏心位移约为 $0.015a$ 处有一能量极小值. 与文献 [4] 一致, 这表明在 $KTaO_3$ 中存在着体积诱发的铁电相变. 一般说来, 晶格压缩使体系倾向于高对称的立方相, 而晶格的膨胀有利于铁电相的形成. 由于 Nb 的原子半径略大于 Ta , 固溶体 KTN 中的 $KTaO_3$ 晶胞将比它的单晶结构略有扩大, Ta 原子因而可能发生相对于氧八面体中心的偏心位移.

从图 2 可以看到, 与 $KNbO_3$ 晶体能量极小相对应的 Nb 沿 [001] 方向的偏心位移大小为 $0.039a$. Postnikov 等^[4]曾用全电势 LMTO 法详尽研究过 $KNbO_3$ 晶体, 在不计入四方应变时对应的结果约为 $0.025a$ (见文献 [4] 图 6). 两个结果相差较大, 对此可作如下理解. 首先, 本文采用的晶格常数为 7.57 a. u., 稍大于文献 [4] 中的 $7.55 \times 0.95^{1/3} \approx 7.42$ a. u. 其次, 后者忽略了氧原子亚晶格的畸变以及它相对于 K 框架的位移. 在这一忽略下, 势能面在 [001] 和 $[00\bar{1}]$ 两个相反方向上相对于原点对称的^[2-4]. 在实际的情形中, 由于四方相氧八面体的

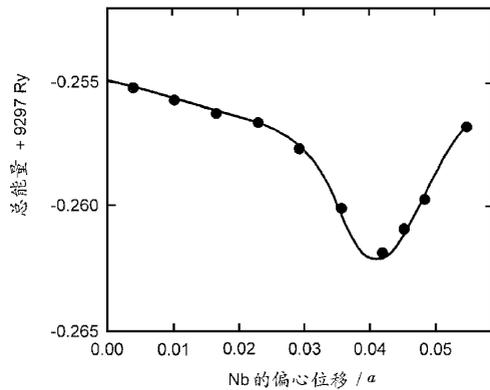


图2 KNbO₃ 总能量与四方 [001] 方向 Nb 位移的关系

位移(方向与 Nb 相反,因而 Nb 的偏心位移更大),这种对称自动消失,正如图 1 和图 2 显示的那样.

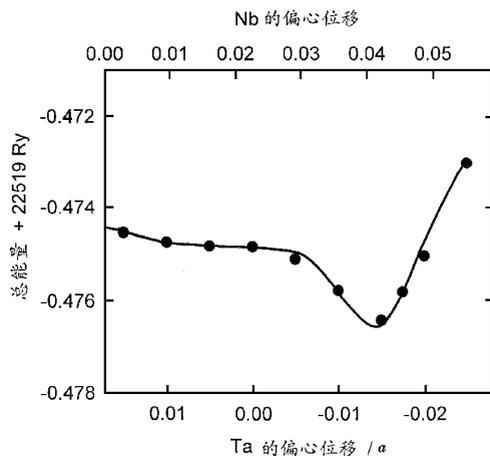


图3 K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 总能量与四方 [001] 方向 Ta 和 Nb 位移的关系

根据(2)式可获得固溶体 K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 的总能量与 Ta 和 Nb 原子位置的关系.可以看到,图 3 的能量曲线与图 2 具有相似的形状,这是由于图 2 中 KNbO₃ 的势能面要比图 1 中 KTaO₃ 的势能面深得多的缘故.此外,图 3 表明,Ta 原子的平衡位置出现在 [001] 方向偏离氧八面体中心约 0.005 nm 处,对应的 Nb 的最佳偏心位移要大得多,其值约为 0.016 nm.所有这些结果都一致地表明,与 Ta 相比,Nb 原子对 K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 的铁电性起主要

贡献.

在实验上,还没有关于 K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 的可供参照的结果,我们借用其他组分 KTN 的有关数据作一比较.对 K(Ta_{0.91}Nb_{0.09})O₃ 的 XAFS 测量^[9]显示,在 70K Ta 和 Nb 原子沿 [111] 方向分别具有 0.0025 nm 和 0.0145 nm 的偏心位移,且后者直至室温大小变化不超过 20%.可以看到,尽管现有的这些实验数据在 Nb 的浓度、测量温度以及 B 位离子的位移方向等方面均与本文不尽相同,它们仍对我们的计算结果提供了较好的支持.由于本文具有较大的 Nb 组分浓度(x=0.44),可以期望这将导致更大的 Ta 和 Nb 原子的偏心位移,本工作的计算结果 0.005 nm 和 0.016 nm 表明了这一点.

概言之,本文通过第一性原理的总能量计算,半定量地确定了四方 K(Ta_{0.56}Nb_{0.44})O₃ 晶体 B 位离子的平衡位型.发现 Ta 沿 [001] 方向有约 0.005 nm 的偏心位移,同时 Nb 沿 [001] 方向的偏心位移约为 0.016 nm,后者对铁电非稳的发生起主要作用.

- [1] B. E. Vugmeister, M. D. Glinchuk, *Rev. Mod. Phys.*, **62** (1990) 993.
- [2] R. E. Cohen, *Nature*, **358** (1992) 136.
- [3] R. E. Cohen, H. Krakauer, *Ferroelectrics*, **136** (1992) 65.
- [4] A. V. Postnikov, T. Neumann, G. Borstel, M. Methfessel, *Phys. Rev.*, **B48** (1993) 5910.
- [5] R. D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev.*, **B49** (1994) 5828.
- [6] G. Saghi-Szabo, R. E. Cohen, *Ferroelectrics*, **194** (1997) 287.
- [7] R. I. Eglitis, E. A. Kotomin, G. Borstel, *Solid State Commun.*, **108** (1998) 333.
- [8] R. Niemann, H. Hartmann, B. Schneider, H. Hesse, M. Neumann, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8** (1996) 5837.
- [9] O. Hanske-Petitpierre, Y. Yacoby, J. Mustre de Leon, E. A. Stern, J. J. Rehr, *Phys. Rev.*, **B44** (1991) 6700.
- [10] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994).
- [11] A. W. Hewat, K. D. Rouse, G. Zaccari, *Ferroelectrics*, **4** (1972) 153.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *Comput. Phys. Commun.*, **59** (1990) 399.

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF TETRAGONAL FERROELECTRIC STRUCTURE OF $\text{K}(\text{Ta}_{0.56}\text{Nb}_{0.44})\text{O}_3$ *

PENG YI-PING WANG YUAN-XU ZHANG LEI ZHANG PEI-LIN ZHONG WEI-LIE

(*Department of Physics, Shandong University, Ji'nan 250100, China*)

(Received 15 October 1999; revised manuscript received 7 November 1999)

ABSTRACT

Based on the results of total-energy calculations using full-potential linearized augmented plane wave method within the generalized gradient approximation (GGA), we determined the tetragonal fine structure of $\text{K}(\text{Ta}_{0.56}\text{Nb}_{0.44})\text{O}_3$, i. e., the equilibrium configuration of B-site cations (Ta and Nb) in the ferroelectric phase. Ta is found to have an off-center displacement relative to the oxygen octahedron of about 0.005 nm along $[00\bar{1}]$. The off-center displacement of Nb is as large as 0.016 nm, thus makes a major contribution to the occurrence of the ferroelectric instability.

PACC : 7115B ; 7780

* Project supported by the State Key Program for Basic Research of China (Grant No. G19980614-04-06).