

PbTiO₃ 铁电相及顺电相的声子色散理论计算*

刘 平 徐文兰 李志锋 缪中林 陆 卫

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海 200083)

(2000 年 7 月 2 日收到, 2000 年 8 月 19 日收到修改稿)

用统一的、参数物理意义明确的刚性离子模型研究了铁电体 PbTiO₃ 铁电相和顺电相的声子色散关系和布里渊区中心有关相变的振动模, 用比以往计算少得多的参数得到了比较好的结果, 并提出了研究软模的简化模型构想。

关键词: PbTiO₃, 刚性离子模型, Born-Mayer 势, 声子色散

PACC: 6320D, 7780

1 引 言

由结构相变的软模理论, 铁电体由顺电相到铁电相的相变与布里渊区中某个不稳定的振动模冻结有关, 因此研究铁电体的声子色散关系是了解相变过程的一个基础。作为典型的铁电体, PbTiO₃ 在相当大的温度范围内具有良好的稳定性, 其铁电相的 c/a 比可大到 1.06, 大的离子位移引起大的自发极化。目前, 在发展异质结构及化学法集成方面, 成为优先考虑的材料之一^[1-3,9]。因此用尽可能简单的物理模型框架, 以及尽可能清晰的物理图像对 PbTiO₃ 材料相变时内部结合键变化的研究是十分有意义的。本文将应用晶体动力学中最简化的物理模型框架——刚性离子模型给出 PbTiO₃ 低温铁电相和高温顺电相的声子色散关系计算结果。

刚性离子模型相对简单, 即使如此, 在处理复杂结构并且对称性不高的晶体时, 仍存在参数较多的问题。文献 [4] 用刚性离子模型计算了 PbTiO₃ 铁电相的声子色散关系, 该文献虽然用了 Born-Mayer 势描写原子间相互作用, 但在实际计算中为了与实验比较, 又人为地添加了一些参数。本文将对此进行改进。此外, 我们又注意到在 PbTiO₃ 的铁电相中三个氧原子中有一个与其他两个并不等价, 因此没有理由认为三个氧原子的有效电荷是一样的。在我们的计算中用了比文献 [4] 少的参数, 重复出了 PbTiO₃ 铁电相的声子色散关系, 使计算参数的物理意义更加明确。

PbTiO₃ 的相变温度高达 490°C, 因此理论和实验对 PbTiO₃ 高温顺电相的研究不多, 本文在铁电相计算基础上, 计算顺电相的色散关系。由于计算中, 对两相的处理方法是一样的, 计算结果就可以直接反映出由于结构不同引起色散关系不同的特征, 从而对 PbTiO₃ 的结构相变引起的材料内部键合力变化特征增进了解。

2 PbTiO₃ 的原子结构和刚性离子模型

PbTiO₃ 的原胞如图 1, 各原子位置坐标为(分别以原胞在三个方向的长度 a, b, c 为单位)

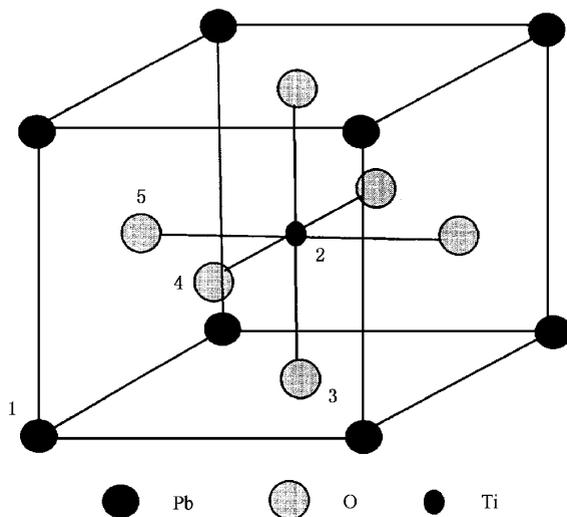
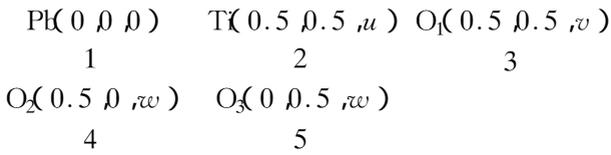


图 1 PbTiO₃ 顺电相晶胞结构示意图, 发生铁电相变时, Ti 原子和 O 原子沿 c 方向发生位移

* 国家重点基础研究发展规划项目基金(批准号 G1998061404)资助的课题。



高温顺电相是立方相,晶格常数 $a = b = c = 0.3984 \text{ nm}$, $u = w = 0.5$, $v = 0.0$,可见三个氧原子的位置是等价的,低温铁电相为四方相,晶格常数 $a = b = 0.3904 \text{ nm}$, $c = 0.4150 \text{ nm}$, $u = 0.541$, $v = 0.112$, $w = 0.612$,Ti 原子和 O 原子沿 c 方向发生了不同的位移,因此使结构对称性发生了变化而使 O 的空间位置不再等价。

刚性离子模型中,假设离子是不形变、不极化的,动力学矩阵元可分解为短程相互作用 $R_{\alpha\beta}$ 和长程库仑作用 $T_{\alpha\beta}$.用 Ewald^[5]方法解决长程库仑作用的收敛问题得到^[6]

$$\begin{aligned}
 T_{\alpha\beta}(kk' | q) = & \frac{4\pi e_k e_{k'} q_\alpha q_\beta}{V_a q^2 M_k^{1/2} M_{k'}^{1/2}} \\
 & + \delta_{\alpha\beta} \sum_{k''} M_k^{-1} e_k e_{k''} Q_{\alpha\beta}(kk'' | \mathbf{0}) \\
 & - (M_k M_{k'})^{-1/2} e_k e_{k'} Q_{\alpha\beta}(kk' | q). \quad (1)
 \end{aligned}$$

这里 k, k', k'' 为原胞中原子标号, q 为波矢, $\mathbf{0}$ 为零波矢, V_a 是原胞体积, e_k 为离子电荷数, M_k 为离子质量, $\delta_{\alpha\beta}$ 为克罗内克函数, $Q_{\alpha\beta}(kk' | q)$ 详细定义参见文献 [6]. 离子的有效电荷往往不同于离子的价电荷数,由计算拟合给出。

短程相互作用采用中心力近似,并取相互作用势为 Born-Mayer 势 $\varphi^r = ae^{-\beta r}$, r 为原子间距,对一类键型,只用一对 α 和 β 描述其相互作用即可.由势函数形式可见, α 是代表势大小的强度量, β 是表示势作用范围的范围量,则有^[6]

$$R_{\alpha\beta}(kk' | \mathbf{q}) = (M_k M_{k'})^{-1/2} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}^R(lk; l'k') e^{iq \cdot [x(l'k') - x(lk)]}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 \Phi_{\alpha\beta}^R(lk, l'k') = & - \left\{ \frac{\chi_\alpha \chi_\beta}{r^2} \left[\phi''_{kk}(r) - \frac{1}{r} \phi'_{kk}(r) \right] \right. \\
 & \left. + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r} \phi'_{kk}(r) \right\} |_{r=x(lk)-x(l'k')} \quad (3)
 \end{aligned}$$

方程中, $x(lk)$ 是第 l 个原胞中第 k 个原子的位矢, $\Phi_{\alpha\beta}^R(lk, l'k')$ 为相互作用力矩阵元。

通过调节对各类键的 α 和 β 参数来给出最佳的声子色散曲线,可以获得刚性离子模型下的各类键的基本特性.通过对相变前后色散曲线的拟合,可以获得相变对各类键的影响,这是本文关注的重点。

3 计算结果

图 2 和图 3 给出了 $PbTiO_3$ 铁电相 $[100]$ $[001]$ 方向和顺电相 $[100]$ $[111]$ 方向的声子色散关系,顺电相的 $[001]$ 方向等价于 $[100]$ 方向.相应的计算参数 α, β 和离子有效电荷值见表 1 和表 2. 铁电相的

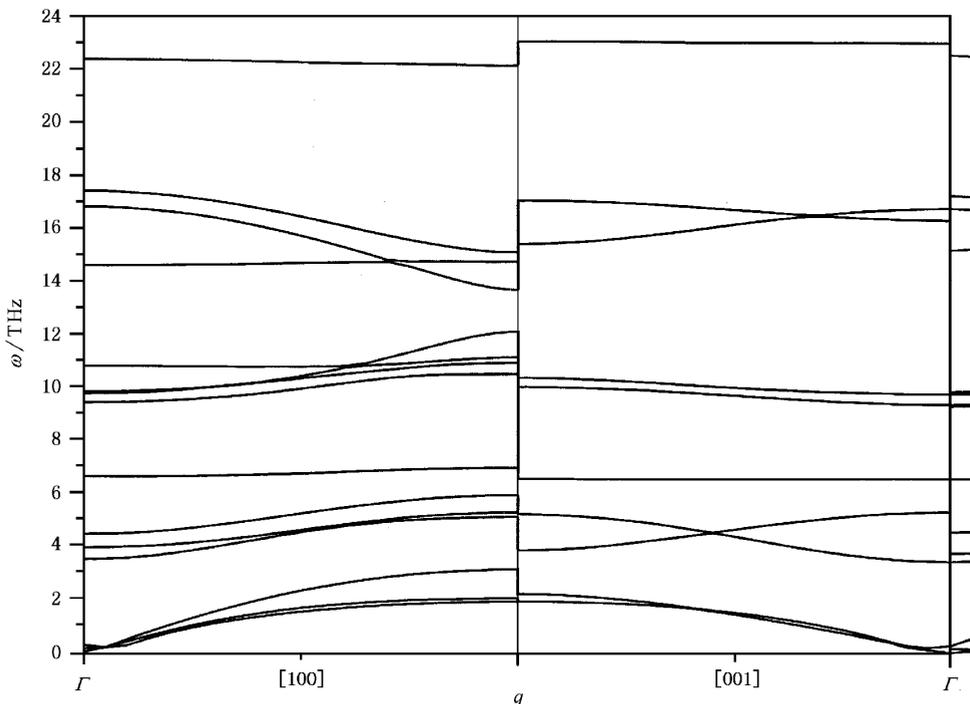


图 2 $PbTiO_3$ 铁电相声子色散关系



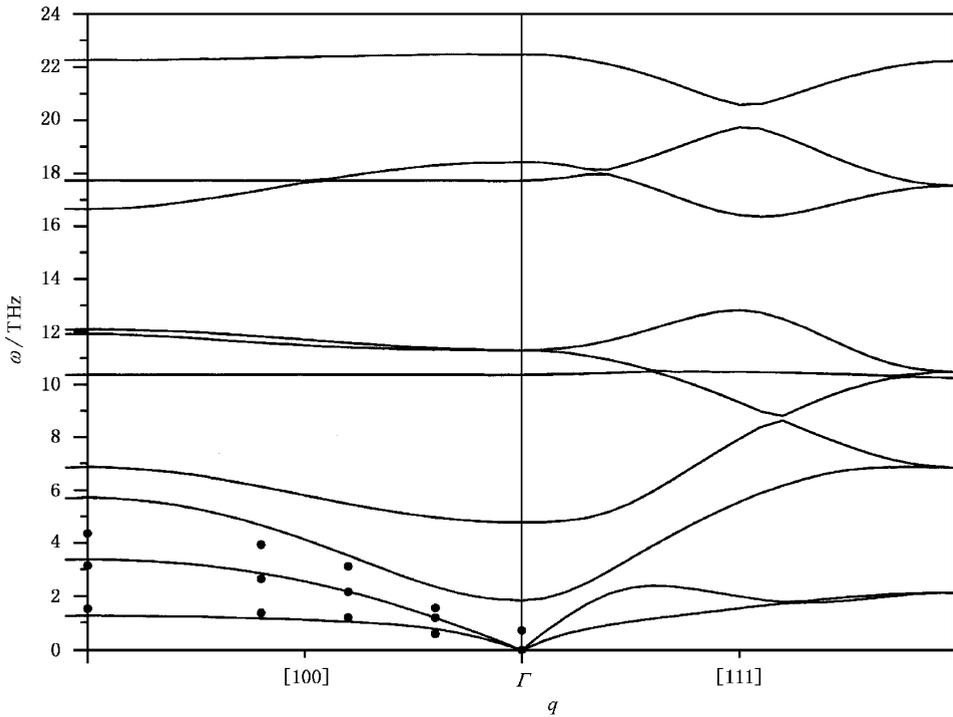


图3 PbTiO₃ 顺电相声子色散关系, 实心圆点代表实验值, 取自文献 [7]

声子色散关系与文献 [4] 计算结果符合得较好, 而顺电相迄今为止未见色散关系的报道, 我们的计算与文献 [7] 的中子散射实验以及文献 [8] 的 Raman 散射实验都符合得较好。

表 1 PbTiO₃ 铁电相模型计算参数

参数	$a/e^2/\text{Å}$	$\beta/1/\text{Å}$	最近邻 $A/e^2/2V_a$	最近邻 $B/e^2/2V_a$
Pb—O	10.222	1.9028	21.994	-4.103
Ti—O	92.534	3.5735	121.056	-17.006
O—O	3.5815×10^6	8.0486	4.172	-0.1840
$\chi(\text{Pb})$	1.580e			
$\chi(\text{O}_1)$	-1.465e			
$\chi(\text{O}_2, \chi(\text{O}_3))$	-1.435e			
$\chi(\text{Ti})$	2.756e			

注: $1\text{Å} = 0.1\text{ nm}$.

表 2 PbTiO₃ 顺电相模型计算参数

参数	$a/e^2/\text{Å}$	$\beta/1/\text{Å}$	$A/e^2/2V_a$	$B/e^2/2V_a$
Pb—O	6.8373	1.7189	20.154	-4.162
Ti—O	245.41	4.2057	126.22	-15.066
O—O	9.3820×10^{-4}	-1.3132	8.272	2.236
$\chi(\text{Pb})$	1.867e			
$\chi(\text{O})$	-1.475e			
$\chi(\text{Ti})$	2.558e			

众所周知, 能否用最少的参数最好地拟合出实验结果一直是衡量一个物理模型好坏的重要标志之一, 下面对计算的参数作一些讨论. 文献 [4] 中, 定义

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right|_0 = \frac{e^2}{2V} B, \quad \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right|_0 = \frac{e^2}{2V} A. \quad (4)$$

对每一对原子, 引入了 A 和 B , 代替 Born-Mayer 势参数 α 和 β (4) 式的下标 0 表示求导在原子平衡位置. 我们仔细地考察了文献 [4] 对 PbTiO₃ 铁电相的计算, 发现文献 [4] 的作者对各对原子的 A 和 B 进行了独立的调节, 也就是说, 如果 Pb 和 O₂ 原子处于第一近邻时, 力常数参数为 A_{14} 和 B_{14} , 处于第二近邻时为 A'_{14} 和 B'_{14} . 而这两对参数中, 没有遵循统一的 α, β . 类似的情形发生在 A_{23}, B_{23} 和 A'_{23}, B'_{23} 上. 至于描述 Pb 原子和 Ti 原子与两个不同氧原子 O₁ 和 O₂ 相互作用的 $A_{13}, B_{13}; A_{14}, B_{14}; A_{23}, B_{23}; A_{24}$ 和 B_{24} 也没有遵循原子种类相同, α, β 应相同的原则. 这样就使文献 [4] 中所谓的 11 个参数实际上增加到了 18 个参数. 在我们的计算中坚持了同一对原子, 应有唯一的一对 α 和 β 来描述, 以确保相应物理参数的明确物理意义.

正如表 1 所示, 在 PbTiO₃ 中, 有三种原子对, Pb—O, Ti—O 和 O—O, 因此共有 6 个 α 和 β 参数, 与文献 [4] 不同的是, 我们在电中性条件下, 增加了一个

离子有效电荷参数. 即认为 O_1 原子的有效电荷 $Z(O_1)$ 和其他两个氧原子的有效电荷不同. 我们的这个假设基于在铁电相中, O_1 原子的位置确实不与 O_2 和 O_3 原子等价. 这样, 我们用了 9 个参数基本重复出文献 [4] 的计算结果. 而文献 [4] 的计算结果已经与实验作了详细的比较, 此处不再赘述.

考虑各原子之间的距离, 除了最近邻外, 我们也计及了 Pb 和 O_2 , Ti 和 O_1 处于第二近邻时的短程作用.

由 (4) 式可知, A 可以称为纵向或径向力常数, B 为横向或切向力参数. 表 1 中也列出了三种原子对处于第一近邻时的 A, B 值. 这三对 A, B 值与文献 [4] 的各对 A, B 值量级相当, 但无可比性, 这是因为在文献 [4] 中, 由于前面所说的原因共有八对 A, B 值. 我们的有效电荷值除了 O_1 和 O_2, O_3 有效电荷值不同外, 量级上与文献 [4] 也相当, 原子有效电荷与价电荷偏离不大, 说明原子极化不大, 也说明了 we 使用刚性离子模型的合理性. 有效电荷小于自由离子电荷说明了在晶体中原子是部分离化的.

仅仅考虑顺电相中原子位置的不同, 用计算铁电相的程序调整参数得到了顺电相的声子色散关系. 表 2 列出了所用参数值. 由于对称性的改变, 在顺电相中横模是简并的, 所以共有 10 支色散关系. 由于三个氧原子的位置相同, 它们的有效电荷参数也必须相同. 这样, 我们实际上只用了 8 个参数. 据我们所知, 迄今没有关于 $PbTiO_3$ 顺电相的刚性离子模型计算. 图 3 中列出了 $PbTiO_3$ 顺电相的中子散射实验结果 [7]. 考虑到我们仅用了 8 个参数, 计算与实验大体上是符合的, 计算得到的 Γ 点的频率值和文献 [8] 的 Raman 实验值符合得也较好.

在 Born-Mayer 势中, α 和 β 皆为正, 表示了一个处处为正的短程排斥势. 我们计算中的 Pb-O, Ti-O 都遵循了这条原则. 但是在 O-O 键中, 我们发现只有 α 是一个相当小的量, β 为负值, 才能得到物理上合理的色散关系图. 这一点初看起来很不好理解, 因为 β 为负值意味着势随距离递增, 但是我们注意到在 ABO_3 立方相结构中, 与一般双原子晶体不同, O-O 永远不可能是最近邻. 如果设计一个简化模型, 只有一对 O-O 原子, 那么这对原子间库仑作用是一个排斥势, 如果配以一个强度很小的, 按距离递增的短程势, 在有限范围内, 可以存在一个势能极小点使原子达到平衡. 当然实际 O-O 处在整个晶体中, 不是孤立的, 情况要更复杂, 在我们模型中的

O-O 键也是晶体整体效应在这一键上的综合反应. 从我们获得的键合力参数上看, 当 $PbTiO_3$ 从铁电相变到顺电相时, O-O 键的变化相对其他键的变化要大 1 个多数量级, 且处于顺电相的材料 O-O 键的短程力急剧弱化, 这提示着这类材料相变对 O-O 键的特性的影响在各类键中占主导地位. 但在此需要提出注意的是由于顺电相色散关系的计算无其他文献可参考, 又由于一般使用 Born-Mayer 势的文献中也没有给出 α 和 β 的值, 我们这里的计算在严格意义上仅是提供了进一步可讨论的方向.

$PbTiO_3$ 的铁电相结构属于 $C14v (P4mm)$ 空间群, Γ 点 15 个模式中的两个低频模, $A_1(TO)$ 和 $E_1(TO)$ 是所谓的相变软模. 它们与空间群为 $Oh^1 (Pm3m)$ 的立方相结构的 $T1u$ 模相联系. 我们在表 3 中给出了这些模的本征矢.

表 3 $PbTiO_3$ 铁电相及顺电相特征振动模式及相应原子位移

振动模式	铁电相 $A_1(TO_1)$	铁电相 $E_1(TO_1)$	顺电相 $T1u(TO_1)$
ω/THz	3.910	3.466	1.861
Pb	X	0.0	0.0
	Y	0.0	0.4019
	Z	0.5472	0.3803
Ti	X	0.0	0.0
	Y	0.0	-0.3267
	Z	-0.4885	-0.3091
O_1	X	0.0	0.0
	Y	0.0	-0.2996
	Z	-0.3964	-0.2670
O_2	X	0.0	0.0
	Y	0.0	-0.2822
	Z	-0.3903	-0.2835
O_3	X	0.0	0.0
	Y	0.0	-0.2996
	Z	-0.3903	-0.2835

在 $A_1(TO)$ 模中, Ti 原子和 O 原子沿 z 方向与 Pb 原子作相反的运动. 而在 $E_1(TO)$ 模中, Ti 原子和 O 原子沿 y 方向与 Pb 原子作相反运动. 由于在这两个模式中, Ti 原子和 O 原子振幅相差不多, 所以可以认为在这两个模式中, 是 Pb 原子相对于轻微变形的 TiO_6 原子团作相对运动, 但是振动方向不再是沿坐标轴方向了. 在立方相中, 较高的对称性使 $T1u$ 模简并, 因此表 3 中 $T1u$ 模本征矢在 y 和 z 方向都有分量, 各原子振动方式与 $A_1(TO)$ 和 $E_1(TO)$ 有类似的行为. 涉及相变振动模式的这种图像似乎可以提示用更简便的双原子模型去研究 $PbTiO_3$ 及其相关晶体. 从表 1 和表 2 中各原子对的参

数 A 和 B 数值中也可看出, Ti—O 之间作用比 Pb—O 之间作用要强.

4 结 论

虽然以前的文献曾发表了一些 PbTiO₃ 色散关系的计算,但本文仅用了 9 个或 8 个参数得到了可以与其他计算或实验相比的计算结果. 计算中使用

参数之少是本文的主要特点. 参数少使计算简单,更主要的是这些参数有明确的物理意义. 我们基于计算结果,对 PbTiO₃ 材料的相变和材料内部的键合力的关系进行了比较仔细的探讨. 对 PbTiO₃ 涉及相变的软模振动方式进行的讨论提示我们或许可以用更简单的模型来研究 PbTiO₃ 的晶格动力学行为. 这些探讨都是其他使用参数多的工作所不容易做到的.

- [1] J. F. Scott ,The Physics of Ferroelectric Ceramic Thin Films for Memory Applications (Amsterdam B. V. Published ,1998 , OPA) ,p. 78.
- [2] M. E. Lines , A. M. Glass ,Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials(Oxford University Press ,Oxford ,1977).
- [3] Y. S. Chen ,*Acta Physica Sinica* **47**(1998) ,1378(in Chinese)
[陈岩松 物理学报 **47**(1998) ,1378]
- [4] J. D. Freire ,R. S. Katiyar ,*Phys. Rev.* **B37**(1988) 2074.
- [5] By R. A. Cowley ,*Acta Cryst.* **15**(1962) 687.
- [6] A. A. Maradudin ,E. W. Montroll ,G. H. Weiss ,I. P. Ipatova , Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation (Academic Press ,New York ,1971) ,VI.
- [7] G. Shirane ,J. D. Axe ,J. Harada *et al.* , *Phys. Rev.* ,**B2**(1970) ,155.
- [8] M D Fontana ,H Idrissi , G E Kugel *et al.* , *J. Phys.* ,**C3**(1991) 8695.
- [9] Qin Zou , A-qing Guo , Zhong-yan Meng , *Chinese Physics* **4**(1997) 302.

THE THEORETICAL CALCULATION ABOUT PHONON DISPERSION OF THE TETRAGONAL AND CUBIC PHASES IN PbTiO₃*

LIU PING XU WEN-LAN LI ZHI-FENG MIAO ZHONG-LIN LU WEI
(National Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 ,China)

(Received 2 July 2000 ; revised manuscript received 19 August 2000)

ABSTRACT

The rigid-ion model with only eight or nine meaningful parameters is applied to calculate the dispersion relations of both ferroelectric and paraelectric phases in PbTiO₃. Phonon frequencies and vibration mode at the zone center were obtained. The good agreement between our calculation and the previously mode with eighteen parameters is shown. A simple model for investigation of the soft modes is suggested.

Keywords : PbTiO₃ , rigid-ion model , Born-Mayer potential , dispersion relation

PACC : 6320D , 7780

* Project supported by Grant for State Key Program for Basic Research of China(Grant No. G1998061404).