

四方铁电体 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 精细结构 的第一性原理研究*

王渊旭 钟维烈 王春雷 张沛霖

(山东大学物理系, 济南 250100)

(2001 年 5 月 8 日收到, 2001 年 7 月 11 日收到修改稿)

采用全电势线性缀加平面波法(FPLAPW), 计算了 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的总能量, 从而确定了它的四方铁电稳态结构, 即 B 位离子(Fe 和 Nb)在四方铁电相的平衡构型. 计算结果表明, Fe 相对于氧八面体沿[001]方向的位移为 0.022 nm, 而 Nb 的偏心位移为 0.0020 nm, 其中铁电非稳性主要归因于前者.

关键词: 铁电体, 密度泛函理论, 平面波法.

PACC: 7780, 7115

1 引 言

第一性原理计算已广泛应用于铁电体的研究^[1,2], 特别是对诸如 BaTiO_3 和 PbTiO_3 等钙钛矿型铁电体的铁电性起源问题给予了很好的解释. 实用的铁电材料大多是固溶体(例如 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, 即 PZT)和复杂化合物, 即两种或更多种原子占同一位置的化合物(例如 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$). 对这些复杂体系的计算还处于开始阶段. 对于固溶体, Sghi-Szabo 等^[3]计算了 PZT 的电子结构, 彭毅萍等^[4]通过总能量的计算确定了 $\text{KTa}_{0.44}\text{Nb}_{0.56}\text{O}_3$ 的铁电相精细结构. 对复杂化合物铁电体的第一性原理计算, 我们尚未见报道.

$\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 是一种复杂化合物铁电体. Smolenskii 等^[5]在 1958 年发现了 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的铁电性, 之后人们对它的相变行为进行了一系列研究^[6-10]. 发现在 376 K 以上它属于立方顺电相($Pm\bar{3}m$), 在 376 K 发生相变进入铁电四方相($P4mm$). 最近 Lampis 等^[11]利用中子散射对它的单晶结构进行了确定. 测定了 B 位复合离子在发生立方—四方相变时的平均位移, 但其内部精细结构尚不知晓. 因为实验上只能测定相变中 B 位离子(Fe, Nb)的平均位移, 而不能确定 Fe 和 Nb 的位移究竟各是多少. 从理论上寻求它的稳定构型无疑是吸引人的.

为了能够得到 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 在发生顺电立方—铁电四方相变时内部结构的变化详细情况, 我们利用第一性原理方法计算了四方相 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的总能量. 在计算中仅选择 B (Fe 和 Nb)位离子作为弛豫离子, 将 Pb 和 O 固定在实验位置上. 将 B 位复合离子(Fe, Nb)分解成 Fe 和 Nb 单独处理. 然后应用第一性原理计算将“分解”而得的 PbNbO_3 和 PbFeO_3 亚晶胞分别进行计算. 最后将两者“合成”为复杂化合物, 从而确定 B 位复合离子的结构信息.

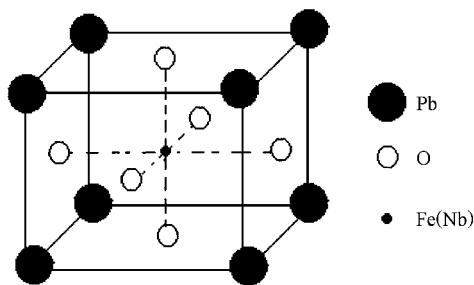
2 模型选择与计算

本文所用的结构参数采用 Lampis 等^[11]报道的单晶 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 中子散射的实验结果. 在立方—四方相变中, B 位复合离子沿[001]方向相对位移 $\Delta(\text{Fe}, \text{Nb}) = 0.03c$ ($c = 0.4013$ nm). 考虑到实验值实际上是相互作用的 Fe 和 Nb 原子各自沿[001]方向位移的一种平均效应, 则有

$$\Delta(\text{Fe}, \text{Nb}) = 0.5\Delta(\text{Fe}) + 0.5\Delta(\text{Nb}). \quad (1)$$

在考虑四方应变的基础上, 我们选取亚晶胞 PbFeO_3 和 PbNbO_3 的晶胞参数为 $T = 363$ K 的实验值 $a = 0.4007$ nm, $c = 0.4013$ nm^[9]. 在其他原子坐标保持不变的情况下, 让 Fe 和 Nb 分别沿[001]方向移动, 它们的位移满足(1)式. 亚晶胞 PbFeO_3 和 PbNbO_3 的晶胞结构如图 1 所示.

* 国家基础研究重点项目(批准号: G1998061408)资助的课题.

图 1 亚晶胞 PbFeO_3 和 PbNbO_3 的结构

我们采用全电势线性缀加平面波法 (FP-LAPW)^[12,13]对亚晶胞 PbFeO_3 和 PbNbO_3 的总能量与 B 位离子位置的关系进行了计算,势函数采用广义梯度近似 (GGA).计算中 Pb , Nb , Fe 和 O 原子的丸盒球半径分别取为 2.0, 1.8, 1.7, 1.6 a. u., 控制基函数集大小的收敛参数 $RK_{\max} = 8.0$, 第一布里渊区按 $5 \times 5 \times 5$ 分格选取 200 个 k 点.

$\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的总能量由亚晶胞 PbFeO_3 和 PbNbO_3 的总能量加和得出

$$E_{\text{tot}}(\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3) = 0.5 E_{\text{tot}}(\text{PbFeO}_3) + 0.5 E_{\text{tot}}(\text{PbNbO}_3). \quad (2)$$

3 结果与讨论

晶体结构与其总能量大小有着十分密切的关系,晶体的稳定构型对应着能量的极小.因此我们分别计算了亚晶胞 PbFeO_3 和 PbNbO_3 的总能量,继而由(2)式得到 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的总能量.从总能量的极小得到四方铁电体 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的稳定结构.

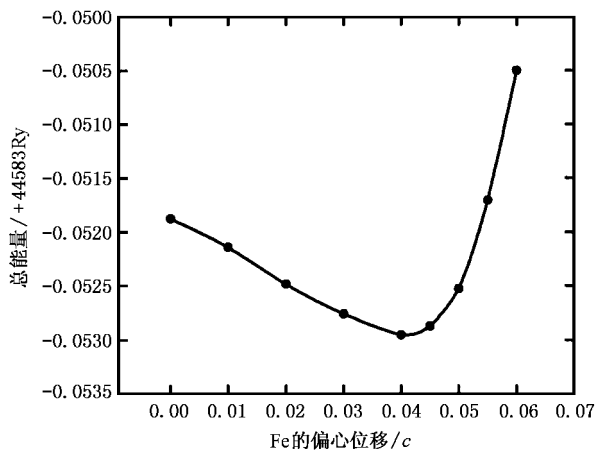
图 2 亚晶胞 PbFeO_3 总能量与 Fe 沿 $[001]$ 方向位移的关系

图 2 给出了亚晶胞 PbFeO_3 与 Fe 原子沿 $[001]$ 方向位移的关系.从图中可以看出,随着 Fe 原子位移的增大,亚晶胞 PbFeO_3 的总能量在位移 0.04 c 处有一极小值.与其他 ABO_3 钙钛矿型铁电体的行为十分相似, B 原子沿 $[001]$ 方向的位移引起总能量的极小值出现,即在某一位移处由于 B 原子与 $[001]$ 方向氧原子的共价作用使晶体总能量呈现极小值. PbFeO_3 总能量的行为与文献[2]中报道的固溶体 $\text{KTa}_{0.44}\text{Nb}_{0.56}\text{O}_3$ 中 KNbO_3 的行为十分相近.

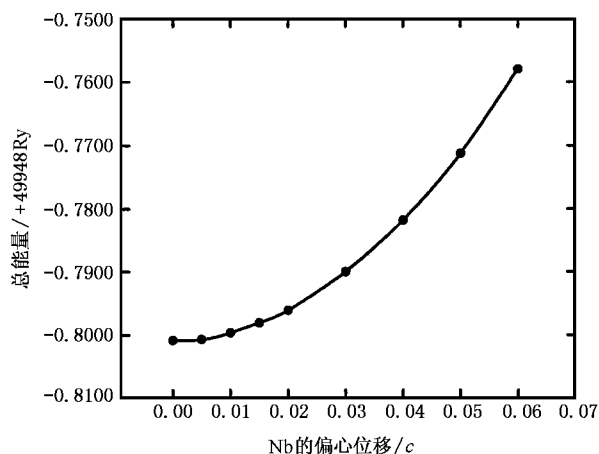
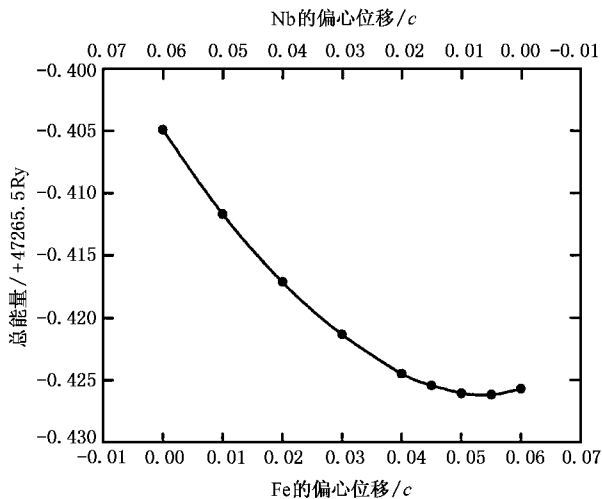
图 3 亚晶胞 PbNbO_3 总能量与 Nb 沿 $[001]$ 方向位移的关系

图 3 给出了亚晶胞 PbNbO_3 总能量与 Nb 原子沿 $[001]$ 方向位移的关系.图 3 表明,随着 Nb 原子位移的增大,亚晶胞 PbNbO_3 的总能量单调升高,这意味着亚晶胞 PbNbO_3 的稳定结构在零位移处. PbNbO_3 的这种行为与量子顺电体(如 CaTiO_3 ^[14])很相似.

图 4 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 总能量与 Fe 沿 $[001]$ 方向位移的关系

PbNbO_3 和固溶体 $\text{KTa}_{0.44}\text{Nb}_{0.56}\text{O}_3$ ^[2] 中的 KTaO_3 的行为不同, 固溶体 $\text{KTa}_{0.44}\text{Nb}_{0.56}\text{O}_3$ 中, Ta 位移为 0.015 a 处能量有极小值.

由(2)式可由亚晶胞 PbFeO_3 和 PbNbO_3 的总能量求出 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的总能量如图 4 所示. 其中 Fe 原子和 Nb 原子的位移满足(1)式. $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 总能量在 Fe 原子位移 0.055 c 处有一极小值. 这说明 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 的稳态结构在 Fe 原子位移等于 0.055

(0.022 nm) Nb 原子位移等于 0.005 c (0.0020 nm) 处. 比较图 2、图 3、图 4, 可以看出对铁电非稳性起主要作用的是亚晶胞 PbFeO_3 .

总之, 本文通过第一性原理总能量的计算, 确定了四方铁电体 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 中 B 位离子的平衡构型, 发现 Fe 沿[001]方向的有约 0.022 nm 的位移, 同时 Nb 沿[001]方向的位移为 0.0020 nm, 前者对铁电非稳性的发生起主要作用.

- [1] Ye X L, Yang X Y, Shi C S, Guo C X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1923 (in Chinese) [叶小玲、杨啸宇、施朝淑、郭常新 1999 物理学报 **48** 1923]
- [2] Dong H Y, Gu M, Tang X F, Liang L and Yao M Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1545 (in Chinese) [董宏勇、顾牡、汤学峰、梁玲、姚明珍 2000 物理学报 **49** 1545]
- [3] Sghi-Szab G, Cohen R E and Krakauer H 1999 *Phys. Rev.* **B59**, 12771
- [4] Peng Y P, Wang Y X, Zhang L, Zhang P L and Zhong W L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1140 (in Chinese) [彭毅萍、王渊旭、张磊、张沛霖、钟维烈 2000 物理学报 **49** 1140]
- [5] Smolenskii G A, Agranovskaia A I, Popov S N and Isupov V A 1958 *Sov. Phys-Tech. Phys.* **3** 1981
- [6] Aizu K 1970 *Phys. Rev.* **B2** 754
- [7] Brunskill I H, Boutellier R, Depmeier W, Schmid H and Scheel H J 1982 *J. Cryst. Growth* **56** 541
- [8] Darlington C N W 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 4173
- [9] Kolesova R and Kupriyanov M 1993 *Phase Transitions* **45** 271
- [10] Bonny V, Bonin M, Sciau Ph, Sckenk K J and Chapuis G 1997 *Solid State Commun.* **102** 347
- [11] Lampis N, Sciau P and Lehmann A G 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 3489
- [12] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Perdson M R, Singh D J and Fiolhais C 1992 *Phys. Rev.* **B46** 6671
- [13] Blaha P, Schwarz K and Luitz J 1997 *WIEN97 Vienna University of Technology*
- [14] Wang Y X, Zhong W L, Wang C L and Zhang P L 2001 *Solid State Commun.* **117** 461

First-principles study on tetragonal ferroelectric structure of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ *

Wang Yuan-Xu Zhong Wei-Lie Wang Chun-Lei Zhang Pei-Lin

(Department of Physics, Shandong University, Ji'nan 251000, China)

(Received 8 May 2001; revised manuscript received 11 July 2001)

ABSTRACT

In order to obtain the fine structure of tetragonal ferroelectric $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, we calculated its total energy by full-potential linearized augmented plane wave method. The equilibrium configuration of B-site cations (Fe and Nb) was determined. The displacement of Fe ions along [001] direction in the fine structure is 0.022 nm and that of Nb ions is 0.0020 nm. The ferroelectric instability results mainly from the displacement of Fe ions.

Keywords: ferroelectrics, density functional theory, plane wave method

PACC: 7780, 7115

* Project supported by State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G1998061408).