

# 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<sup>[1,2]</sup>,特别是对诸如  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  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,Sághi-Szabó 等<sup>[3]</sup>计算了 PZT 的电子结构,彭毅萍等<sup>[4]</sup>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<sup>[5]</sup>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<sup>[6-10]</sup>.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<sup>[11]</sup>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  $\text{PbNbO}_3$  和  $\text{PbFeO}_3$  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.

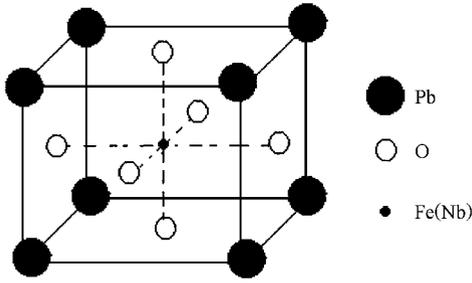
## 2 模型选择与计算

本文所用的结构参数采用 Lampis 等<sup>[11]</sup>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  $\text{PbFeO}_3$  和  $\text{PbNbO}_3$  的晶胞参数为  $T = 363$  K 的实验值  $a = 0.4007$  nm,  $c = 0.4013$  nm<sup>[9]</sup>.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  $\text{PbFeO}_3$  和  $\text{PbNbO}_3$  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  $\text{PbFeO}_3$  和  $\text{PbNbO}_3$  的结构

我们采用全电势线性缀加平面波法 (FP-LAPW)<sup>[12,13]</sup>对亚晶胞  $\text{PbFeO}_3$  和  $\text{PbNbO}_3$  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  $\text{Pb}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Fe}$  和  $\text{O}$  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  $\text{PbFeO}_3$  和  $\text{PbNbO}_3$  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  $\text{PbFeO}_3$  和  $\text{PbNbO}_3$  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.

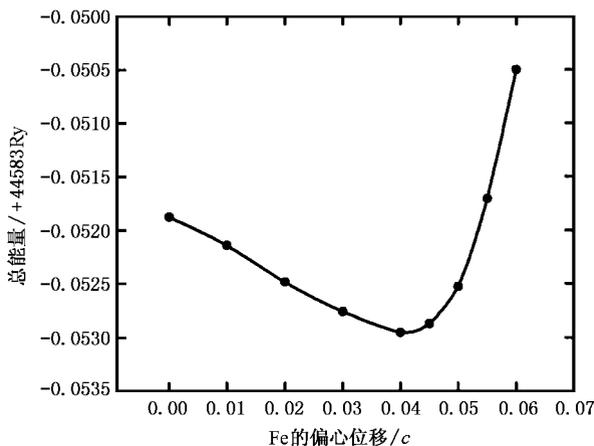
图 2 亚晶胞  $\text{PbFeO}_3$  总能量与  $\text{Fe}$  沿  $[001]$  方向位移的关系

图 2 给出了亚晶胞  $\text{PbFeO}_3$  与  $\text{Fe}$  原子沿  $[001]$  方向位移的关系.从图中可以看出,随着  $\text{Fe}$  原子位移的增大,亚晶胞  $\text{PbFeO}_3$  的总能量在位移 0.04  $c$  处有一极小值.与其他  $\text{ABO}_3$  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. $\text{PbFeO}_3$  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  $\text{KNbO}_3$  的行为十分相近.

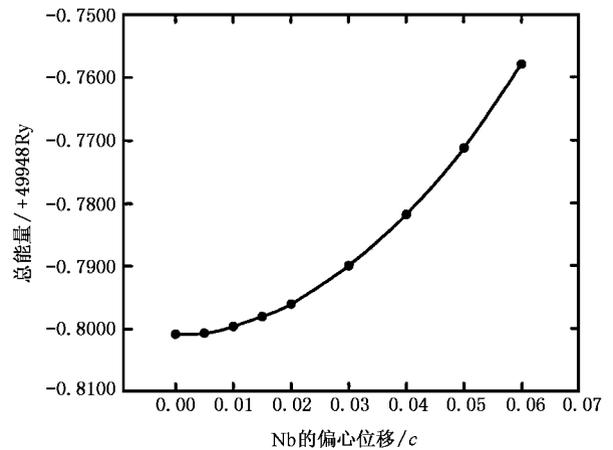
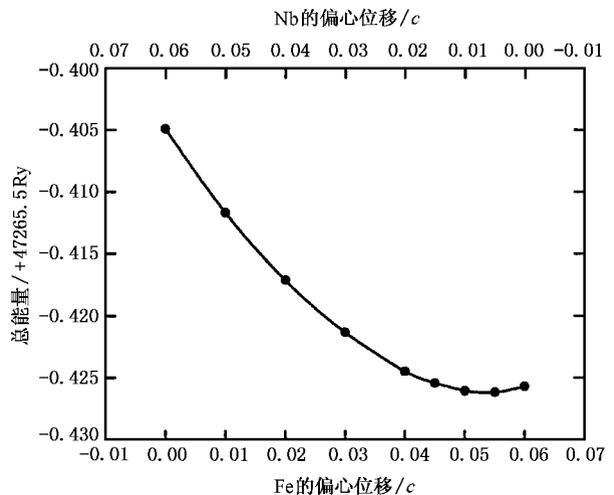
图 3 亚晶胞  $\text{PbNbO}_3$  总能量与  $\text{Nb}$  沿  $[001]$  方向位移的关系

图 3 给出了亚晶胞  $\text{PbNbO}_3$  总能量与  $\text{Nb}$  原子沿  $[001]$  方向位移的关系.图 3 表明,随着  $\text{Nb}$  原子位移的增大,亚晶胞  $\text{PbNbO}_3$  的总能量单调升高,这意味着亚晶胞  $\text{PbNbO}_3$  的稳定结构在零位移处. $\text{PbNbO}_3$  的这种行为与量子顺电体(如  $\text{CaTiO}_3$ <sup>[14]</sup>)很相似.

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

$\text{PbNbO}_3$  和固溶体  $\text{KTa}_{0.44}\text{Nb}_{0.56}\text{O}_3$  [2] 中的  $\text{KTaO}_3$  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  $\text{PbFeO}_3$  和  $\text{PbNbO}_3$  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  $\text{PbFeO}_3$ .

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-Szabó 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, Perdoso 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