

# 钙钛矿铁电体原子势参数的灵敏度分析及优化\*

肖松青<sup>1)</sup> 谢国锋<sup>2)†</sup>

1) (湘潭大学网络与信息管理中心, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

(2009 年 8 月 11 日收到; 2009 年 12 月 5 日收到修改稿)

原子相互作用势参数在分子动力学模拟中非常关键. 本文针对钙钛矿铁电体原子势参数较多的特点, 提出了一种高效的优化参数的方法: 首先应用灵敏度分析方法从众多参数中找到对结构和性能影响最为明显的主要参数, 忽略影响很小的次要参数, 大大降低优化问题的维数; 然后应用遗传算法对主要参数进行优化. 优化结果表明, 用本文得到的势参数模拟 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub>, 其结构和物理性能更接近实验值.

**关键词:** 钙钛矿铁电体, 势参数, 灵敏度分析, 遗传算法

**PACC:** 6150L

## 1. 引 言

由于具有优良的铁电、介电、压电、热释电、非线性光学等特性, 钙钛矿 (ABO<sub>3</sub>) 型铁电材料在现代电子技术与光电子技术领域获得了广泛的应用<sup>[1-4]</sup>. 自 20 世纪 80 年代以来, 由于计算机软硬件及算法的发展, 计算机模拟方法被广泛用来研究钛酸钡铁电体的结构及性能<sup>[5-11]</sup>. 分子动力学是重要的计算机模拟技术. Tinte 等<sup>[5]</sup> 和 Sepiarsky 等<sup>[6]</sup> 用壳模型分子动力学模拟了钛酸钡的晶格结构、极化强度以及相变序列等, 模拟得到的相变温度与实验数据符合得很好. Wunderlich 等<sup>[7]</sup> 用硬球模型分子动力学模拟了 BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 界面的失配位错. Thomas 等<sup>[8]</sup> 则发展了一套势函数用于模拟 SrTiO<sub>3</sub> 等氧化物体系中的辐射效应. 分子动力学模拟的关键在于原子间相互作用势的确定<sup>[9]</sup>. ABO<sub>3</sub> 铁电体原子相互作用势函数的参数非常多, 高效地优化参数是具有挑战性的工作. 本文提出了一种高效的优化参数的方法: 先应用灵敏度分析方法从众多参数中找到对结构和性能影响最为明显的主要参数, 忽略影响很小的次要参数, 大大降低优化问题的维数; 然后应用遗传算法对主要参数进行优化. 优化

结果表明, 用本文得到的势参数模拟 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub>, 与文献[7]相比, 其结构和物理性能更接近实验值.

## 2. 势参数的灵敏度分析

本文的势函数类型与文献[7]相同,

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

式中右边第一项为长程库仑相互作用, 后两项表示短程 Buckingham 势的排斥和吸引项, 其中  $q_i, q_j$  分别表示离子  $i$  和  $j$  的电量,  $r_{ij}$  表示两者之间的距离,  $A$  是与键能强弱相关的参数,  $\rho$  是与键长有关的参数,  $C$  表示偶极相互作用与  $r^6$  的比例. 通过 GULP<sup>[12]</sup> 程序计算发现文献[7]中的作用势虽然可以精确地模拟 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 的晶体结构, 但是模拟得到的物理性能 (如弹性常数、杨氏模量、体模量等) 与实验值存在较为明显的差异. 这表明文献[7]的作用势参数很可能不是全局最优解, 存在进一步优化参数的可能. ABO<sub>3</sub> 铁电体有三种原子, 所以势参数非常多. 由于只考虑 O—O 的  $C$  值, 以及一个原胞总电量为 0, 所以独立参数有 15 个. 在优化问题中, 当自变量的维数增加时, 优化的难度增加. 例如维数较大时, 用 Newton-Raphson 方法优化, 迭代的计算量

\* 湖南省自然科学基金 (批准号: 07JJ4011) 和低维材料及其应用技术教育部重点实验室 (湘潭大学) 开放基金 (批准号: KF0712) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gfxie@xtu.edu.cn

将非常大,而且很难保证全局最优.用智能优化算法,例如遗传算法进行优化,智能搜索的时间也会因维数的增大而增加.为了降低问题的维数,本文引入灵敏度分析方法,首先将 15 个参数对晶体结构和性能的影响灵敏程度进行排序,将灵敏度高的参数作为变量,而灵敏度低的参数常数化,取文献[7]中的值,在优化过程中不再作为变量.

一个复杂模型的数学表达为

$$\begin{aligned} \mathbf{Y} &= g(\mathbf{X}), \\ \mathbf{X} &= (X_1, X_2, \dots, X_n), \\ \mathbf{Y} &= (Y_1, Y_2, \dots, Y_m), \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $\mathbf{X}$  和  $\mathbf{Y}$  都是向量,表示该模型有  $n$  个输入变量,  $m$  个输出变量.在复杂模型中,  $n$  和  $m$  可能都相当大,函数  $g$  很复杂,一般都是数值模拟程序.例如 GULP 程序就是一个复杂模型,势参数作为输入参数,而晶体结构、杨氏模量、体模量等性能作为输出.在优化过程中,输入量是变化的,具有不确定性,所以输出量也具有不确定性.所谓灵敏度分析就是研究输入变量  $\mathbf{X}$  向量中的某个元素(或者说单个输入变量)对输出结果不确定度的重要性如何.灵敏度分析可以定性分析,也可以定量分析,从输入参数的作用范围,灵敏度分析可以分为局部灵敏度分析和全局灵敏度分析. Saltelli 等<sup>[13]</sup>详细介绍了散点图法、抽样方法、方差分解等多种灵敏度分析方法.考虑到势函数各参数对性能和结构具有非线性以及交互作用,本文采用方差分解的灵敏度分析方法,这是一种全局定量分析方法.

方差分解法的基本思想是认为模型输出的不确定性完全可以用输出量的方差来表示.设模型的输出为  $\mathbf{Y}$ ,输入为向量  $\mathbf{X}(\mathbf{X} = X_1, X_2, \dots, X_n)$ ,则第  $i$  个输入参量  $X_i$  的一阶灵敏度系数为

$$S_i = \frac{\sigma_{E(\mathbf{Y}/X_i)}^2}{\sigma_{\mathbf{Y}}^2}, \quad (3)$$

其中  $\sigma_{\mathbf{Y}}^2$  表示模型输出量  $\mathbf{Y}$  的方差,  $\sigma_{E(\mathbf{Y}/X_i)}^2$  表示条件均值  $E(\mathbf{Y}/X_i)$  的方差.一阶灵敏度系数反映的是该输入参数单独变换(即不考虑该输入参数与其他输入参数的交互作用的影响)导致的输出结果的不确定性占输出结果总的不确定性(即所有输入参数都变换)的比例.对于线性模型,由于输入参数之间没有交互作用,所以一阶灵敏度系数可以定量地描述各参数的灵敏度.但是对于非线性模型,还要考虑输入参数的交互作用,引入全阶灵敏度系数

$$S_{\text{Ti}} = 1 - \frac{\sigma_{E(\mathbf{Y}/X_{-i})}^2}{\sigma_{\mathbf{Y}}^2}, \quad (4)$$

其中条件均值  $E(\mathbf{Y}/X_{-i})$  表示条件均值  $E(\mathbf{Y}/X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_n)$ .全阶灵敏度系数反映了该参数的不确定性对模型输出结果不确定性的影响.

本文优化的目标函数为

$$F = \sum_i w_i \cdot |f_{\text{icalc}} - f_{\text{iobs}}| / f_{\text{iobs}}, \quad (5)$$

其中  $|f_{\text{icalc}} - f_{\text{iobs}}| / f_{\text{iobs}}$  表示晶格常数或者其他物理性能参数用 GULP 得到的计算值与实验值的相对误差,  $w_i$  表示权重因子.考虑到在分子动力学模拟中精确地模拟结构具有重要性,所以晶格常数的权重因子为 0.8,选取的物理性能有弹性常数  $C_{11}, C_{12}$  和  $C_{44}$  以及体模量,每一个的权重因子均为 0.05.在优化势参数之前先对势参数进行灵敏度分析,即分析(1)式势函数中的 15 个势参数对目标函数  $F$  的灵敏度.每个势参数的变化范围是以文献[7]中的势参数值为中心点,正负 20% 均匀变化.表 1 为  $\text{BaTiO}_3$  的势参数灵敏度分析结果,表中给出了一阶灵敏度系数和全阶灵敏度系数及其排序(从大到小).

表 1  $\text{BaTiO}_3$  的势参数灵敏度分析结果

BaTiO <sub>3</sub> 势参数	一阶灵敏度 $S_i$		全阶灵敏度 $S_{\text{Ti}}$	
	排序	取值	排序	取值
Ti 离子电量	5	$1.840 \times 10^{-2}$	4	0.3580
O 离子电量	3	$1.229 \times 10^{-1}$	3	0.4177
A (Ba—Ba)	12	$3.825 \times 10^{-8}$	9	0.1421
$\rho$ (Ba—Ba)	10	$1.057 \times 10^{-5}$	10	0.1311
A (Ti—Ti)	15	$6.442 \times 10^{-14}$	14	0.0864
$\rho$ (Ti—Ti)	14	$6.125 \times 10^{-12}$	15	0.0126
A (O—O)	7	$1.497 \times 10^{-4}$	6	0.2517
$\rho$ (O—O)	4	$3.017 \times 10^{-2}$	5	0.3354
C (O—O)	9	$6.431 \times 10^{-5}$	11	0.1308
A (Ba—Ti)	13	$1.152 \times 10^{-8}$	12	0.1305
$\rho$ (Ba—Ti)	11	$2.482 \times 10^{-6}$	13	0.1290
A (Ba—O)	6	$2.279 \times 10^{-4}$	8	0.1437
$\rho$ (Ba—O)	2	$1.557 \times 10^{-1}$	1	0.4524
A (Ti—O)	8	$9.290 \times 10^{-5}$	7	0.1643
$\rho$ (Ti—O)	1	$2.454 \times 10^{-1}$	2	0.4336

从表 1 中可以看出,无论一阶还是全阶灵敏度系数,最灵敏的五个参数都是离子电量以及 Ba—O, Ti—O 和 O—O 短程作用势中的参数  $\rho$ ,其他参数灵敏度较低.这样就可以把 15 维的优化问题简化为 5 维的优化问题.而且通过计算发现,其他  $\text{ABO}_3$  结

构铁电体如  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{CaTiO}_3$  同样具有这样的规律,即离子电量以及 A—O, B—O 和 O—O 短程作用势中的参数  $\rho$  对目标函数  $F$  最为灵敏. 这是因为  $\text{ABO}_3$  铁电体结构和性能相近.

### 3. 遗传算法优化势参数

遗传算法是一种广泛应用的全局智能优化算法. 它通过模拟自然选择和自然遗传过程中发生的繁殖、交叉和基因突变现象,在每次迭代中都保留一组候选解,并按某种指标从解群中选取较优的个体,利用遗传算子(选择、交叉和变异)对这些个体进行组合,产生新一代的候选解群,重复此过程,直到满足某种收敛指标为止. 通过前面的灵敏度分析,势参数优化问题已经得到简化,对于那些不灵敏的参数,本文用文献[7]中的值,优化过程中它们不再作为变量,对于最为灵敏的 5 个参数进行优化. 表 2 是  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  优化后的势参数. 表中第二列上标为离子所带电量.

表 2  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  优化后的势参数

势参数		A/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/\text{eV}\cdot\text{\AA}^6$
$\text{BaTiO}_3$	$\text{Ba}^{1.170+} - \text{Ba}^{1.170+}$	52687849.23	0.1600	0.0
	$\text{Ti}^{2.274+} - \text{Ti}^{2.274+}$	15062.02	0.1700	0.0
	$\text{O}^{1.148-} - \text{O}^{1.148-}$	21943.29	0.2526	20.0
	$\text{Ba}^{1.170+} - \text{Ti}^{2.274+}$	786870.21	0.1650	0.0
	$\text{Ba}^{1.170+} - \text{O}^{1.148-}$	561202.95	0.1690	0.0
	$\text{Ti}^{2.274+} - \text{O}^{1.148-}$	18476.95	0.1778	0.0
$\text{SrTiO}_3$	$\text{Sr}^{1.405+} - \text{Sr}^{1.405+}$	1608029.45	0.1700	0.0
	$\text{Ti}^{2.441+} - \text{Ti}^{2.441+}$	15062.02	0.1700	0.0
	$\text{O}^{1.162-} - \text{O}^{1.162-}$	21943.29	0.2372	20.0
	$\text{Sr}^{1.405+} - \text{Ti}^{2.441+}$	155628.33	0.1700	0.0
	$\text{Sr}^{1.405+} - \text{O}^{1.162-}$	139621.96	0.667	0.0
	$\text{Ti}^{2.441+} - \text{O}^{1.162-}$	18476.95	0.1898	0.0

表 3 是用优化后的势参数代入 GULP 程序得到的晶格常数(立方相)和物理性能与实验值以及用文献[7]的计算值之间的比较. 表中  $\text{BaTiO}_3$  的实验

值来自文献[14],  $\text{SrTiO}_3$  的实验值来自文献[15]. 从表 3 中可以明显看出,本文优化的势参数模拟得到的结构和性能明显好于文献[7].

由于先进行了灵敏度分析,找到了关键参数,大大降低了优化问题的维数,所以使优化过程的计算量大大减少. 本文尝试了如果用遗传算法对所有参数(灵敏的和 not 灵敏的)进行优化,得到全局最优解需要的计算机时是仅对灵敏参数进行优化的 2.3 倍,而用两种优化方法模拟得到的结构和性能十分接近,最大相差不超过 1.5%.

表 3 本文与文献[7]计算的  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  结构性能之比较

结构或性能		实验值	本文模拟值	用文献[7]势函数模拟值
$\text{BaTiO}_3$	晶格常数 $a/\text{\AA}$	4.012	4.010	4.037
	体模量 /GPa	162.0	163.0	226.9
	$C_{11}/\text{GPa}$	206.0	206.3	359.9
	$C_{12}/\text{GPa}$	140.0	141.1	160.2
	$C_{44}/\text{GPa}$	126.0	141.1	160.2
$\text{SrTiO}_3$	晶格常数 $a/\text{\AA}$	3.905	3.906	3.904
	体模量/GPa	174.0	176.2	228.7
	$C_{11}/\text{GPa}$	317.2	316.2	421.1
	$C_{12}/\text{GPa}$	102.5	106.3	132.6
	$C_{44}/\text{GPa}$	123.5	106.3	132.6

### 4. 结 论

多组元多参数的势参数全局优化是难度较大的工作. 本文引入灵敏度分析方法,在优化参数之前先对参数进行灵敏度分析,将灵敏度大的参数作为优化对象,而忽略灵敏度小的参数,将优化问题简化,然后应用遗传算法优化灵敏度大的势参数,计算结果表明优化结果非常理想.

感谢量子工程与微纳能源技术湖南省普通高等学校重点实验室对本论文工作的大力支持.

[1] Lines M E, Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon Press)  
 [2] Zhong W L 2000 *Physics of Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [钟维烈 2000 铁电物理学(北京:科学出版社)]

[3] Xiang J, Wang X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4417 (in Chinese) [向 军, 王晓辉 2008 物理学报 **57** 4417]  
 [4] Han L A, Chen C L, Dong H Y, Wang J Y, Gao G M, Luo B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 0541 (in Chinese) [韩立安, 陈长乐, 董慧迎, 王建元, 高国棉, 罗炳成 2008 物理学报 **57** 0541]

- [5] Tinte S, Stachiotti M G, Phillpot S R, Sepiarsky M, Wolf D, Migoni R L 2004 *J. Phys.: Condens. Matter.* **16** 3495
- [6] Sepiarsky M, Asthagiri A, Phillpot S R, Stachiotti M G, Migoni R L 2005 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **9** 107
- [7] Wunderlich W, Fujimoto M, Ohsato H 2000 *Thin Solid Films* **375** 9
- [8] Thomas B S, Marks N A, Begg B D 2005 *Nucl. Instr. Meth. B* **228** 288
- [9] Frenkel D, Smit B 2002 *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications* (New York: Academic Press)
- [10] Feng S X, Li B H, Jin Q H, Guo Z Y, Ding D T 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2433 (in Chinese) [冯少新、李宝会、金庆华、郭振亚、丁大同 2000 物理学报 **49** 2433]
- [11] Chen Y X, Xie G F, Ma Y, Zhou Y C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4085 (in Chinese) [陈育祥、谢国锋、马颖、周益春 2009 物理学报 **58** 4085]
- [12] Julian D G, Andrew L R 2003 *Mol. Sim.* **29** 291
- [13] Saltelli A, Chan K, Scott E M 2000 *Sensitivity Analysis* (Chichester: John Wiley and Sons) p96
- [14] Hellwege K H, Hellwege A M 1969 *Ferroelectrics and Related Substances, New Series*, Vol. 3 (Berlin: Landolt-Bornstein, Springer Verlag) p39
- [15] Bell R O, Rupprecht G 1963 *Phys. Rev.* **129** 90

## Sensitivity analysis and optimization of interatomic potential parameters for perovskites<sup>\*</sup>

Xiao Song-Qing<sup>1)</sup> Xie Guo-Feng<sup>2)†</sup>

1) (Network and Information Administration Center, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

2) (Faculty of Materials Optoelectronics and Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 11 August 2009; revised manuscript received 5 December 2009)

### Abstract

An effective interatomic potential is crucial for molecular dynamics simulations. In this paper, a more effective optimization method for potential parameters is proposed. Sensitivity analysis is used to find the key parameters affecting the structure and properties most in all the potential parameters. The secondary parameters are ignored, and the dimension of the optimization is reduced. The genetic algorithm is adopted to optimize the key parameters. The results show that the structure and physical properties of BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> simulated by the optimized potential are more close to experimental data.

**Keywords:** perovskite, potential parameters, sensitivity analysis, genetic algorithm

**PACC:** 6150L

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 07JJ4011) and the Open Foundation of the Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology (Xiangtan University), Ministry of Education, China (Grant No. KF0712).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: gfxie@xtu.edu.cn