

三方和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的结构稳定性和电子结构的第一性原理研究*

邵庆生¹⁾ 刘士余^{1)†} 赵辉¹⁾ 余大书¹⁾ 曹茂盛²⁾

1) (天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300387)

2) (北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

(2011年1月22日收到; 2011年3月29日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理超原胞方法和虚晶近似方法, 在局域密度近似和广义梯度近似下系统研究了三方相和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的能量稳定性、原子结构以及电子结构. 计算结果表明三方相的能量比四方相低, 说明三方相结构更加稳定, 并且发现利用广义梯度近似计算的结构参数与实验值符合得更好. 电子结构表明, 两种相的 Ti/Zr 的 3d 电子和 O 的 2p 电子间存在明显的轨道杂化, 并且 Ti-O 之间的作用比 Zr-O 作用更强; Pb 的 6s 和 5d 电子与 O 的 2s 和 2p 电子也分别存在轨道杂化. 而三方相中 Pb 的 5d 电子与 O 的 2s 电子杂化比四方相更强, 进一步说明三方相比四方相结构更加稳定.

关键词: 锆钛酸铅, 三方相, 四方相, 密度泛函理论

PACS: 71.20.-b

1 引言

锆钛酸铅 ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $0 < x < 1$, 简称 PZT) 是于 20 世纪 50 年代发明、迄今为止仍在研究和使用的最多的压电铁电材料. 锆钛酸铅陶瓷由于具有机械耦合系数高、热释电效果好、较高的居里温度 (约 380°C 和压电系数 (约 600 pm/V) 等优点, 被广泛地应用到内存、换能器、滤波器、超声马达、传感器和驱动器中^[1,2]. $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 是由 PbTiO_3 和 PbZrO_3 组成的连续固溶体, 具有钙钛矿型结构, 随着 x 的增加 PZT 会发生四方相到三方相的转变. 有趣的是, 在 $x = 0.5$ 附近 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 的压电常数, 电容率和弹性柔顺常数均呈极大值, 因而具有十分重要的应用价值^[3-6]. 人们发现在室温下, $x = 0.5$ 附近是 PZT 的三方相 - 四方相界, 三方相和四方相都是由立方钙钛矿结构经微小的畸变而来的, 它们的结构比较相近, 故称此相界为准同型相界 (MPB)^[7]. 锆钛酸铅因其在准同型相界附近的特殊性而受到实验工作者的广泛关注^[8-15].

为了更好地利用 PZT, 就需要了解其准同型

相界 ($x = 0.5$) 附近的晶体结构和电子结构特征, 这样才能更好地掌握其性能. 在准同型相界附近, PZT 固溶体有三方相和四方相两种相结构. 据我们所知, 不同结构 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的稳定性以及电子结构性质还没有系统地研究. 本文采用第一性原理超原胞方法和虚晶近似方法, 在局域密度近似和广义梯度近似下系统地研究了三方相和四方相固溶体 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的结构稳定性以及电子结构特征.

2 计算方法与模型

本文的计算采用了基于密度泛函理论下的第一性原理超原胞方法和虚晶近似方法, 运用 Material Studio 4.4 中的 CASTEP^[16,17] 软件包来完成的, 温度为 0 K. 交换关联势采用了局域密度近似 (LDA) 的 CA-PZ 泛函^[18,19] 和广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 泛函^[20] 两种近似方法来处理. 电子与离子实之间的相互作用势采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential)^[21] 描述,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11104203, 51132002, 51072024, 50972014), 辽宁省自然科学基金 (批准号:20082192) 和天津师范大学引进人才基金 (批准号:5RL100) 资助的课题.

† E-mail: buaasyliu@sohu.com

分别将 Pb 的 $5d^{10}6s^26p^2$, Zr 的 $4s^24p^64d^25s^2$, Ti 的 $3s^23p^63d^24s^2$ 和 O 的 $2s^22p^4$ 轨道作为价态轨道处理. 经过收敛测试, 在倒易空间中, 平面波截止能量选取为 400 eV. 对于虚晶近似方法 [22], 三方相和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 我们采用了初级原胞模型, Ti 和 Zr 原子占据同一个位置, 原子混合比例为 1 : 1. 三方相和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的对称操作空间群分别为 $R3C$ 和 $P4mm$. 而对于超原胞方法, Ti 和 Zr 原子占据不同的位置.

Ti(0.5, 0.5, 0.792), O_1 (0.5, 0.5, 0.067) 和 O_2 (0.5, 0.5, 0.593). 三方相和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的布里渊区 (BZ) 内的积分均采用了 $8 \times 8 \times 8$ 和 $8 \times 8 \times 4$ 的 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法. 在迭代过程中, 自洽计算的收敛精度为 5.0×10^{-6} eV/atom, 各原子间相互作用力低于 0.01 eV/Å, 内应力不大于 0.02 GPa.

3 结果与讨论

3.1 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的结构和稳定性

我们采用第一性原理超原胞方法和虚晶近似方法, 在局域密度近似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA) 下对三方相与四方相的 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 进行几何优化, 以得到晶体的稳定结构, 以及晶格参数和键长. 表 1 和表 2 分别列出了计算得到的结构参数值. 为了验证计算方法的合理性, 在表格的下面我们还列出了相应的实验值 [23,24] 以方便比较. 从表 1 和表 2 可以看出, 超原胞方法和虚晶近似方法的计算结果是基本一致的, 而且超原胞方法还能给出 Ti 原子和 Zr 原子之间的差别. 我们分别把 LDA 和 GGA 两种方法计算的三方相与四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的晶格参数, 键长与实验值比较 [23,24], 发现用 GGA 方法计算三方相与四方相得出的结果比 LDA 的方法总体上更接近实验值. 因此, 利用 GGA 计算的结构参数与实验值符合得更好.

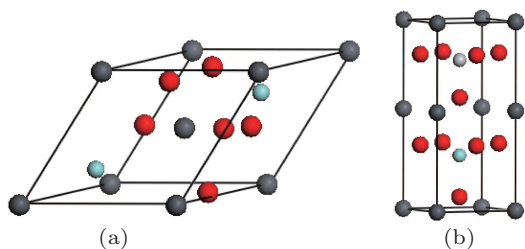


图 1 三方相 (a) 和四方相 (b) $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的晶体结构图

图 1 给出了三方相和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的超原胞结构模型. 三方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的超原胞中有 10 个原子, 原胞中原子占位为 Pb(0, 0, 0), Zr(0.221, 0.221, 0.221), Ti(0.721, 0.721, 0.721), O(0.538, 0.993, 0.395). 四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的超原胞是将一个 PbTiO_3 原胞与一个 PbZrO_3 原胞沿 [001] 方向叠加构建的. 原胞中有 10 个原子, 原胞中原子占位为 Pb(0, 0, 0), Zr(0.5, 0.5, 0.287),

表 1 三方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 结构参数的理论计算值和实验值 [23]

	超原胞方法		虚晶近似方法		实验值
	LDA	GGA	LDA	GGA	
$a/\text{Å}$	5.668	5.828	5.643	5.784	5.824
$\alpha/(\text{°})$	59.895	59.406	59.991	59.627	59.600
Pb-O/Å	2.527	2.515	2.595	2.585	2.487
Ti/Zr-O1/Å	1.893/2.018	1.902/2.026	1.971	1.986	2.024
Ti/Zr-O2/Å	2.025/2.144	2.113/2.223	2.047	2.111	2.109

表 2 四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 结构参数的理论计算值和实验值 [24]

	超原胞方法		虚晶近似方法		实验值
	LDA	GGA	LDA	GGA	
$a/\text{Å}$	3.970	4.011	3.985	4.060	4.030
$c/\text{Å}$	4.133	4.431	4.030	4.130	4.145
c/a	1.041	1.105	1.012	1.017	1.028
Pb-O/Å	2.500	2.525	2.578	2.617	2.508
Ti/Zr-O1/Å	1.778/1.973	1.761/1.949	1.920	2.890	1.960
Ti/Zr-O2/Å	1.997/2.032	2.029/2.075	2.001	2.041	2.024

我们还研究了三方和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的稳定性情况. 表 3 给出了计算的两相能量差. 由表 3 可以看出, 超原胞方法和虚晶近似方法的计算结果是基本一致的, 但虚晶近似方法计算的两相能量差小一些. 我们用 LDA 和 GGA 计算的三方相的能量比四方相的能量低. 这说明三方相结构比四方相结构更加稳定. 进一步地, 比较表 1 和表 2 结构参数可以看出, 三方相 Ti/Zr-O 的键长比四方相要长, 而三方相 Pb-O 的键长比四方相短. 而从表 3 两相能量差上看, 三方相比四方相稳定, 说明 Pb-O 的相互作用对两相的稳定性起关键作用. 这将被下面的电子结构分析结果所进一步证实. 由于用超原胞模型和 GGA 的方法计算结构参数比较准确, 下面我们就用 GGA 进一步计算它们的电子结构, 包括态密度, 能带和电荷密度, 差分电荷密度.

3.2 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电子态密度

图 2 是三方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电子态密度图. 由总态密度 (TDOS) 及其分波态密度 (PDOS) 图可以看出, 在费米能级以下电子态主要集中在三个

区域, -5 eV 至 0 eV , -7 eV 附近, -15 eV 附近, 它们分别具有 pd 杂化, sp 杂化, sd 杂化特征. 分析每个原子的态密度, 借此我们可以分析出每个原子在 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 中的作用. 价带 -5 eV 至 0 eV , 主要由 O 的 2p 态和 Ti/Zr 的 d 电子态构成, 存在明显的 pd 轨道杂化的共价作用. Zr 和 Ti 的态密度外形上相似, 但 Zr 的态密度值相对要小一些, 这意味着 Zr 的 4d 电子和 O 的 2p 电子间也存在轨道杂化, 但比 Ti 和 O 间的杂化弱. 在 -7 eV 附近, 主要由 Pb 的 6s 电子和 O 的 2p 电子构成, 存在着 sp 杂化特征. 在 -15 eV 附近主要分布着 Pb 的 5d 电子和 O 的 2s 电子, 两者态密度分布相似, 存在着明显的杂化特征. 这些表明除了主要的 O 的 2p 态和 Ti/Zr 的 d 态的轨道杂化外, Pb-O 也具有一定的轨道杂化.

表 3 三方相与四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的能量差

	超原胞方法		虚晶近似方法	
	LDA	GGA	LDA	GGA
$E_{R3C} - E_{P4mm}/\text{eV}$	-0.116	-0.028	-0.018	-0.004

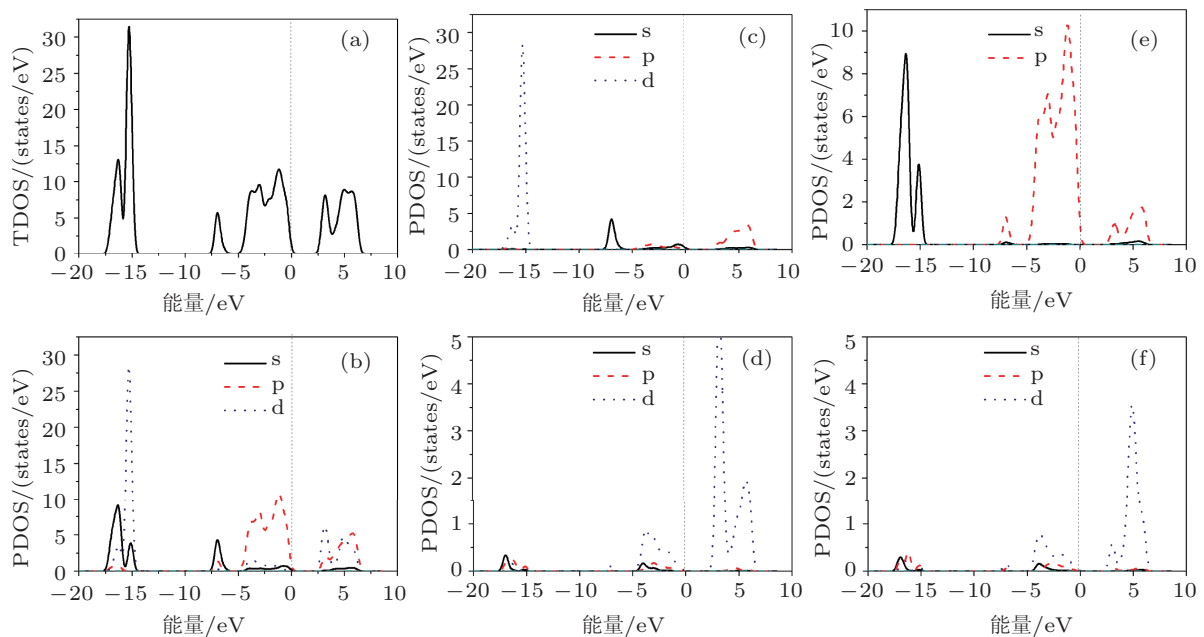


图 2 三方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的总态密度和分态密度图以及 Pb, Ti, O, Zr 的轨道态密度图 (a) 总态密度; (b) 分态密度; (c) Pb; (d) O; (e) Ti; (f) Zr

图 3 是四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电子态密度图. 由四方相的态密度图可看出, 其电子态密度和三方相存在着一些相似之处. 即 Ti 的 3d 电子和 O 的 2p 电子间存在明显的轨道杂化, Ti 和 O 之间存在着共价作用. Zr 的 4d 电子和 O 的 2p 电子间也存在轨道杂化, 但比 Ti 和 O 间的杂化弱. Pb 的 5d 电子

与 O 的 2s 电子, Pb 的 6s 电子与 O 的 2p 电子间存在着轨道杂化. 从态密度图 3 和图 2 的比较还可看出一些重要的差别, 首先注意到低能量范围 O 的 2s 态的电子态密度在四方相与三方相中的差别, 从两图的对比中, 明显可以看到在费米能级以下三方相中 O 的 2s 态峰值比四方相 O 的 2s 态峰值要高. 这

说明, 在三方相中有更多的 O 的 2s 态的电子参加了与 Pb 的 5d 电子的轨道杂化. 因此, 三方相中 sd 杂化比四方相更强, 这说明三方相比四方相结构更加稳定, 与前面能量的分析结果一致.

3.3 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的能带结构

图 4(a) 和 (b) 分别给出了三方相和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的能带结构. 从图 4(a) 可看出,

三方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的带隙是直接带隙, 带隙宽度为 2.635 eV. 在费米面以下的价带, 能带由三部分构成. 在 -15 eV 附近由 Pb 的 5d 电子和 O 的 2s 电子贡献, 但 5d 电子占主要. 在 -7 eV 附近有两条能带, 与图 2 同能量范围内的态密度比较可知, 这主要由 Pb 的 6s 电子和少量 O 的 2p 电子贡献, 两条能带的趋势一致, 能带的弥散性较小. 从 -5 eV 至 0 eV 中有 18 条能带, 主要是被 O 的 2p 电子态和相对少量的 Ti/Zr 的 d 电子态占据.

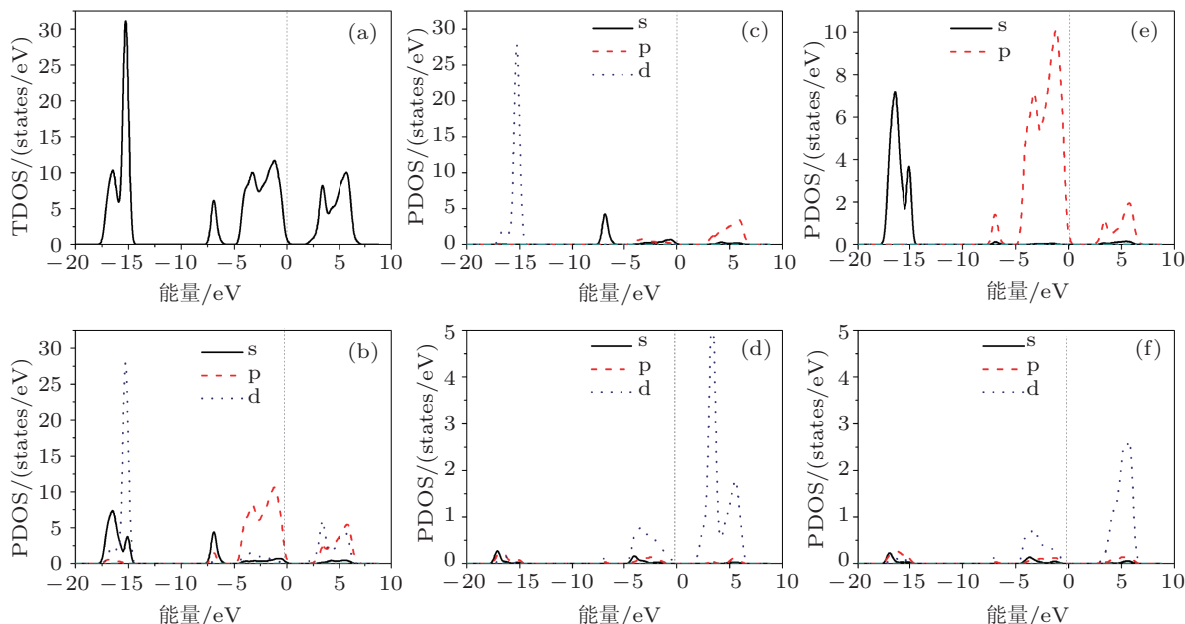


图 3 四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的总态密度和分态密度图以及 Pb, Ti, O, Zr 的轨道态密度图 (a) 总态密度; (b) 分态密度; (c) Pb; (d) O; (e) Ti; (f) Zr

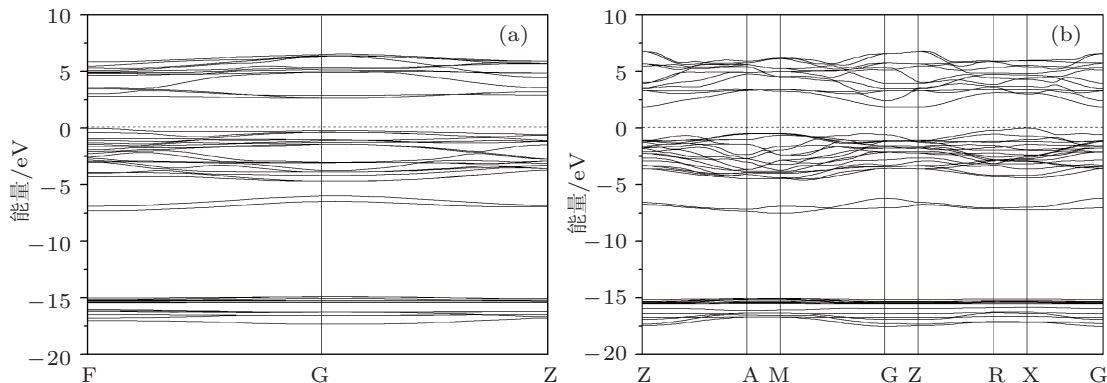


图 4 三方相 (a) 和四方相 (b) $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的能带结构图

图 4(b) 是四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的能带结构图. 从图 4(b) 中可以看出, 四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的带隙是间接带隙, 带隙宽度为 1.870 eV. 与三方相相比, 四方相的能隙更窄一些. 从图 4 可以看出, 四方相的能带的分布和三方相有一些相似之处. 在 -15 eV 附近能带主要由 Pb 的 5d 电子和 O

的 2s 电子贡献, 但这些能带具有非常明显的弥散性, 显示了这些处于低能量范围内电子态的自由特征. 在 -7 eV 附近的两条能带, 由 Pb 的 6s 电子和 O 的 2p 电子贡献. 这些能带的弥散性亦较强. 比较图 4(a) 和 (b) 可以看出, 四方相能带的弥散性比三方相的弥散性更强, 说明四方相的电子态具有更

自由的特征. 因此, 与三方相相比, 四方相的低能量处的电子更不稳定, 即三方相比四方相结构更稳定. 这些结果与态密度的结果是一致的.

3.4 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电荷密度

图 5 分别给出了三方相和四方相电荷密度及其差分电荷密度图. 从图 5(a) 和 (b) 的电荷密度图可以看出, 三方相和四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的 Zr/Ti 与 O 之间都出现了很大的电子云重叠, 说明是共价键作用, 这与四方相 PbTiO_3 的成键特征是一致的^[25]. 此外, 还可以看出 Ti 与 O 之间的作用比 Zr

与 O 之间的作用稍微强一点, 与前面态密度的分析结果一致. 从图 5(c) 和 (d) 差分电荷密度图可以看出, 在 O 原子周围形成了电荷聚集区, 而在金属原子 (Pb/Zr/Ti) 周围形成了电荷损失区, 说明电荷从金属原子转移给氧原子, 它们之间形成了离子键. 从图 5(c) 和 (d) 还可以看出, 两相的 Pb 与 O 之间都存在着较强的离子键的作用. 对比两相的 Pb 与 O 的作用, 我们可以发现三方相中 Pb-O 之间的离子键作用比四方相 Pb-O 的离子键作用更突出. 这说明三方相比四方相结构更加稳定, 这与前面态密度的分析结果也是一致的.

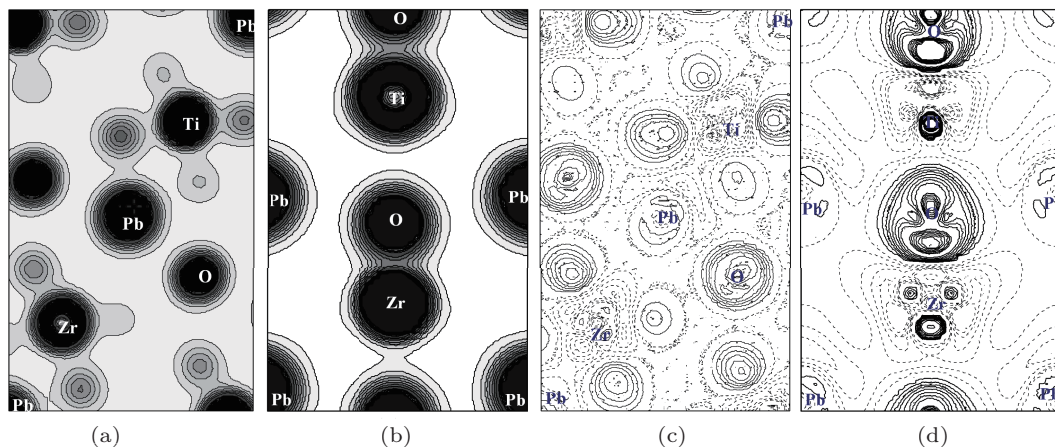


图 5 三方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 在 (111) 面上的 (a) 电荷密度和 (c) 差分电荷密度图以及四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 在 (110) 面上的 (b) 电荷密度和 (d) 差分电荷密度图

4 结论

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 利用超原胞模型和虚晶近似模型, 在局域密度近似和广义梯度近似下计算了三方相与四方相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 固溶体的能量、原子结构和电子结构. 超原胞模型和虚晶近似模型得到的结构参数基本一致, 并且与实验值符合地非常好. 通过两相能量的对比分析, 发现三方相比四方相更稳定. 我们还计算了两种相的电子结

构, 包括态密度, 能带和电荷密度, 差分电荷密度. 电子结构表明, 两种相中 Ti/Zr 的 d 电子和 O 的 2p 电子间存在明显的轨道杂化, 即 Ti/Zr 和 O 间存在着共价作用, 但 Ti-O 之间的作用比 Zr-O 作用更强. 同时 Pb 的 5d 电子与 O 的 2s 电子, Pb 的 6s 电子与 O 的 2p 电子间也存在着轨道杂化. 两种相的电子结构的差别是三方相中 Pb 的 5d 电子与 O 的 2s 电子的杂化比四方相更强了, 这些结果都说明了 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的三方相比四方相结构更加稳定, 为实验提供了理论依据.

- [1] Scott J F 1998 *Ferroelectrics Review* **1** 1
- [2] Uchino K 1996 *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (Kluwer Academic Publishers, Boston)
- [3] Cohen R E 1992 *Nature* (London) **358** 136
- [4] Al-Zein A, Frayssé G, Rouquette J, Papet P, Haines J, Hehlen B, Levelut C, Aquilanti G, Joly Y 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174110
- [5] Yokota H, Zhang N, Taylor A E, Thomas P A, Glazer A M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104109
- [6] Schierholz R, Fuess H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024118

- [7] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press London)
- [8] Zhang D Q, Liu H T, Cao M S 2006 *Journal of Functional Material* **37** 1213(in Chinese) [张德庆, 刘海涛, 曹茂盛 2006 功能材料 **37** 1213]
- [9] Wang D W, Jin H B, Yuan J, Wen B L, Zhao Q L, Zhang D Q, Cao M S 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 047701
- [10] Wang D W, Zhang D Q, Yuan J, Zhao Q L, Liu H M, Wang Z Y, Cao M S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2596

- [11] Zhang D Q, Wang D W, Yuan J, Zhao Q L, Wang Z Y, Cao M S 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4410
- [12] Duan Z X, Yuan J, Zhao Q L, Liu H M, Lin H B, Zhang W T, Cao M S 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1472
- [13] Liu H M, Zhao Q L, Cao M S, Yuan J, Duan Z X, Qiu C J 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4128
- [14] Lin H B, Cao M S, Yuan J, Wang D W, Zhao Q L, Wang F C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4323
- [15] Meng X J, Cheng J G, Li B, Tang J, Ye H J, Guo S L, Zhu J H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 811(in Chinese) [孟祥建, 程建功, 李标, 唐军, 叶红娟, 郭少令, 褚君浩 2000 物理学报 **49** 811]
- [16] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [17] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum. Chem.* **77** 895
- [18] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [19] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [20] Perdew J P, Wang Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800
- [21] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [22] Nordheim L 1931 *Ann. Phys.* **9** 607
- [23] Jirak Z, Kala T 1988 *Ferroelectrics* **82** 79
- [24] Frantti J, Lappalainen J, Eriksson S, Lantto V, Nishio S, Kakihana M, Ivanov S, Rundlöf H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **1** **39** 5697
- [25] Yoshihiro K, Shinobu A, Akikatsu S, Jimpei H, Eiji N, Masaki T, Makoto S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 217061

First-principles study of structural stability and electronic properties of rhombohedral and tetragonal $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ *

Shao Qing-Sheng¹⁾ Liu Shi-Yu^{1)†} Zhao Hui¹⁾ Yu Da-Shu¹⁾ Cao Mao-Sheng²⁾

1) (College of Physics and Electronic Information, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 22 January 2011; revised manuscript received 29 March 2011)

Abstract

The energetic stability, the structural and the electronic properties of rhombohedral and tetragonal $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ are systematically investigated by the first-principles plane-wave pseudopotential and the virtual crystal approximation (VCA) based on the density functional theory, within the frameworks of local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). Our calculation results show that the total energy of the rhombohedral phase is lower than that of the tetragonal phase, which suggests that the rhombohedral structure is more energetically stable than the tetragonal one. Furthermore, the structural parameters calculated in the GGA are well consistent with experimental values. From the analysis of electronic structure, we can find the strong hybridization between Ti/Zr d and O 2p both in two phases. Furthermore the hybridization between Ti-O is stronger than that between Zr-O; there also exists the hybridization between Pb s, d and O 2s, 2p. Moreover, the hybridization between Pb 5d and O 2s in the rhombohedral phase is stronger than that in the tetragonal phase, which indicates that the rhombohedral phase is more stable than the tetragonal phase.

Keywords: PZT, rhombohedral phase, tetragonal phase, density functional theory

PACS: 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104203, 51132002, 51072024, 50972014), the Natural Science Foundation of Liaoning Province (Grant No. 20082192), and the Foundation of introduction of talent of Tianjin Normal University (Grant No. 5RL100).

† E-mail: buaasyliu@sohu.com