

Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 弹性和热学性质的第一性原理研究

邵栋元 惠群 李孝 陈晶晶 李春梅 程南璞

First-principles study on the elastic and thermal properties of Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃

Shao Dong-Yuan Hui Qun Li Xiao Chen Jing-Jing Li Chun-Mei Cheng Nan-Pu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 207102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.207102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究

Tuning the electronic property of monolayer MoS₂ adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study

物理学报.2015, 64(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187101>

GGA+U 的方法研究 Ag 掺杂浓度对 ZnO 带隙和吸收光谱的影响

GGA+U study on the effects of Ag doping on the electronic structures and absorption spectra of ZnO

物理学报.2015, 64(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157101>

N-F 共掺杂锐钛矿二氧化钛 (101) 面纳米管的第一性原理研究

N-F co-doped in titanium dioxide nanotube of the anatase (101) surface: a first-principles study

物理学报.2015, 64(14): 147103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147103>

金和银的晶格反演势的构建及应用

Application and foundation on inversion lattice potential of gold and silver

物理学报.2015, 64(14): 147101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147101>

BiTiO₃ 电子结构及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of BiTiO₃

物理学报.2015, 64(14): 147102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147102>

Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃弹性和热学性质的第一性原理研究*

邵栋元 惠群 李孝 陈晶晶 李春梅 程南璞†

(西南大学材料与能源学部, 重庆 400715)

(2015年3月27日收到; 2015年6月16日收到修改稿)

利用能量最小原理, 确定了Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃晶体中4c位置的Ca/Sr原子对称分布, 建立了Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃稳定的晶体结构, 在此基础上利用基于密度泛函理论第一性原理的平面波超软赝势方法, 采用局域密度近似和广义梯度近似函数, 计算了Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃的晶格参数、弹性常数、体弹模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比, 并基于Christoffel方程的本征值研究了平面声波的特征, 基于Cahill和Cahill-Pohl模型研究了最小热导率的特征. 计算结果表明: Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃晶格参数和实验值很接近, 体弹模量大于剪切模量, [100], [010], [001]晶向的杨氏模量、泊松比、普适弹性常数(A^U)以及杨氏模量三维图均显示了弹性各向异性; 平面声波在(010), (001)平面呈现各向异性, 在(100)平面呈现各向同性, 平面声波大小与平均横波和平均纵波的数值很接近. Cahill模型最小热导率在各平面呈现各向同性, Cahill-Pohl模型最小热导率在高温时趋于恒定. 准谐德拜模型下Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃晶体的摩尔热容和热膨胀系数与CaTiO₃晶体的接近, 并且高温下具有稳定的热膨胀性能. 计算所得禁带宽度为2.19 eV, 导带底主要是Ti-3d与O-2p态电子贡献; 由电荷布居和电荷密度图理论证实Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃具有稳定的Ti-O八面体结构.

关键词: Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃, 第一性原理, 弹性常数, 热导率

PACS: 71.15.Mb, 73.20.At, 74.25.fc, 74.25.Jb

DOI: 10.7498/aps.64.207102

1 引言

Ca_xSr_{1-x}TiO₃晶体由于介电和铁电属性, 在微波技术与电子设备中得到了广泛的应用, 尤其对CaTiO₃和SrTiO₃晶体的研究备受关注^[1-4]. Bednorz和Müller^[5]首先证明了温度低于40 K时, Ca_xSr_{1-x}TiO₃晶体在0.0018 < x < 0.016具有铁电属性, 在0.12 < x < 0.43时存在反铁电相变, 当 x > 0.43时存在铁电属性^[6]. 对于Ca_xSr_{1-x}TiO₃晶体系列, 有立方相、四方相和正交相, 其中随着Ca²⁺增加转变成正交晶系, 随着Sr²⁺离子的增加转变成立方晶系. CaTiO₃晶体属于 $Pbnm$ 正交晶系, 因此SrTiO₃晶体在室温下属于 $Pm-3m$ 立方晶系^[7,8]. 文献^[9]证明在室温下Ca_xSr_{1-x}TiO₃

(0.40 < x < 0.55)与CaTiO₃晶体有相同的空间结构. Ranjan等^[10]通过X射线衍射和中子衍射证明空间群为 $Pbnm$, 文献^[11, 12]用相图法研究高温下Ca_{1-x}Sr_xTiO₃样品的相变, 认为 x > 0.4时Ca_{1-x}Sr_xTiO₃属于 $Pbnm$ 空间群. Hui等^[13]在 $Pbnm$ 空间群的基础上, 利用中子衍射和反蒙特卡罗方法进一步确定了Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (CST50) 4c位置的Ca和Sr原子应对称分布, 因此本文利用 $Pbnm$ 空间群, 建立CST50晶体模型.

文献^[14, 15]利用弹性常数, 计算了CaTiO₃和SrTiO₃晶体的声学波速度和德拜温度. Walsh等^[16]研究了Ca_xSr_{1-x}TiO₃系列的晶格常数和密度的变化, 随着Sr原子的增加, 密度呈现增加趋势, 并且体弹模量普遍高于剪切模量, 而CST50晶体的体弹模量为148.2—152.1 GPa, 剪切模量

* 国家自然科学基金(批准号: 51171156)和中央高校基本业务费(批准号: XDJK2014C008)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cheng_np@swu.edu.cn

为88.0—88.3 GPa. Ashman 等^[17]用第一性原理研究了CST50的铁电属性,铁电极化范围从0.08 C/m²增加到0.26 C/m². Yang和Zhang^[18]用虚晶近似方法(virtual-crystal approximation)计算了CST50的弹性性质,体弹模量为153 GPa,剪切模量为81 GPa,杨氏模量为282 GPa,泊松比为0.275,理论证明CST50材料整体显示脆性,并且利用复介电函数计算了光学性质,其静态介电常数为3.79,静态折射率为1.94. Perks等^[19]通过实验测定了Ca_xSr_{1-x}TiO₃系列晶体的体弹模量和剪切模量,温度低于500 K时,CST50晶体的体弹模量和剪切模量随温度的增加呈现下降趋势. Aso等^[20]通过研究ABO₃界面材料发现A位离子的半径越小,对Ti-O八面体畸变程度越大,由于Sr_{0.5}²⁺Ca_{0.5}²⁺半径最小,因此对界面处Ti-O八面畸变的影响最大.

对于Ca_xSr_{1-x}TiO₃晶体的热学和电学性质,Kovalevsky等^[21]研究了SrTiO₃晶体通过掺杂金属离子(W⁺),其热导率随着金属离子浓度的增加呈现下降趋势; Lima等^[22]研究了Ca_xSr_{1-x}TiO₃晶体低温下的介电常数,铁电性质以及超导温度转变相图,结果显示超导转变温度低于铁电相变温度.

目前CST50晶体掺杂稀土元素(Sm³⁺)作为发光材料已有报道,鉴于对Ca_xSr_{1-x}TiO₃晶体的研究和应用范围越来越广,而对CST50的晶体结构、弹性性质和热学性质鲜有报道,因此本文首先采用基于密度泛函理论第一性原理的平面波超软赝势方法,确定了4c位置Ca/Sr原子的分布,建立了CST50的晶体结构,计算了晶格常数和弹性常数;然后利用弹性常数计算了体弹模量、剪切模量、三维杨氏模量以及泊松比,并借助Christoffel方程绘制了平面声波和Cahill模型最小热导率三维图和平面投影图,利用Cahill-Pohl模型研究了最小热导率随着温度的变化趋势,对比了CST50, CaTiO₃和SrTiO₃晶体的定容摩尔热容和热膨胀系数;最后分析了能带结构、态密度、电荷重叠布居,以及(200), (110), (002)晶面的电荷密度图. 本文的研究将为CST50的潜在应用提供理论依据.

2 计算模型与理论方法

2.1 计算模型

实验研究结果表明: CST50为正交晶系,本文利用Pbnm空间群建立CST50的晶体结构,国际代码为No. 61,其晶体结构如图1所示. 实验工作

已证实CST50晶体有稳定的Ti-O八面体结构^[5,6]. 首先本工作中分别以Ca/Sr原子占据不同4c位置,根据能量最低原理确定出稳定的晶体结构,计算显示以Ti原子为中心,4c位置的Ca/Sr原子对称分布时,晶胞能量最低,有利于形成稳定的结构,理论与实验结果相一致^[13,23,24]. 在此晶体结构基础上进行其他性质的计算.

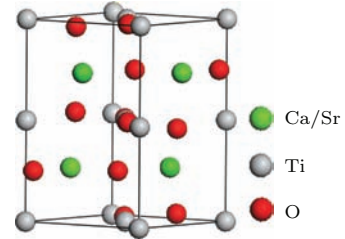


图1 CST50晶体结构

Fig. 1. Crystal structure of CST50.

2.2 计算方法

本文计算是基于密度泛函理论的第一性原理方法,由CASTEP模块完成. 计算过程采用周期性边界条件,电子间的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)^[25]下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)方法^[26]和局域密度近似(LDA)下的CA-PZ方法^[27],晶体中电子的波函数由平面波基组展开,并由超软赝势(USPP)^[28]实现离子实与价电子之间的相互作用势,原子赝势计算考虑的外层价电子组态: Ca为3s²3p⁶4s², Sr为4s²4p⁶5s², O为2s²2p⁴, Ti为3s²3p⁶3d²4s². 波矢K空间中,平面波截断能为380 eV,布里渊区积分采用3 × 3 × 2的Monkors-Park^[29]特殊K点对全布里渊区求和. 运用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)^[30,31]算法,对晶体模型结构及晶格参数进行优化. 优化条件为: 总能量变化小于0.5 × 10⁻⁶ eV,每个原子的应力小于5.56 × 10⁻³ eV/Å,残余应力低于1.63 × 10⁻² GPa,位移偏差小于4.6 × 10⁻⁴ Å,并在此基础上进一步研究分析其弹性性质和热学性质.

3 结果与讨论

3.1 弹性性质

CST50属于正交系,有9个独立的弹性常数(C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₂₂, C₂₃, C₃₃, C₄₄, C₅₅, C₆₆),在晶体结构优化基础上,利用线性拟合应力应变的方法计算晶体基态的弹性常数.

表1 CST50 晶格参数 a, b, c , 晶胞体积 V , 弹性常数 C_{ij}
 Table 1. Lattice constants a, b, c , cell volume V , elastic coefficients C_{ij} of CST50.

Method	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{13} /GPa	C_{22} /GPa	C_{23} /GPa	C_{33} /GPa	C_{44} /GPa	C_{55} /GPa	C_{66} /GPa
LDA	5.417	5.400	7.666	224.28	338	124	126	362	128	355	114	125	118
GGA	5.512	5.508	7.801	236.85	299	105	98	285	108	302	105	100	107
Other work	5.467	5.4713	7.739	231.52	286	76	124	256	82	279	114	97	41 ^a
	5.498	5.491	7.753 ^b		317	123	108	324	99	333	119	110	116 ^c
	5.4737	5.4714	7.763	231.59 ^d	293	141	104	327	124	322	120	73	103 ^f
	5.479	5.480	7.742	232.51 ^e	299	119	106	302	102	319	114	103	104 ^f
	5.4722	5.4736	7.733 ^g		311	99						107 ^h	
						332	104						124 ⁱ
					334	96						108 ^j	
					342	97						91 ^j	

注: a, Ref. [18]; b, Ref. [6]; c, Ref. [46]; d, Ref. [12]; e, Ref. [2]; f, Ref. [48]; g, Ref. [13]; h, Ref. [43]; i, Ref. [3]; j, Ref. [15].

表1是分别用LDA和GGA两种方法计算所得的晶格参数、晶胞体积和弹性常数。可以看出，LDA方法比GGA方法低估晶格常数、高估弹性常数，但两者均满足力学稳定性的判据^[32]，且体积和弹性常数与其他文献的计算结果接近。

$$\begin{aligned}
 &C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6), \\
 &(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \\
 &(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\
 &(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, \\
 &[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Voigt和Reuss模型下的体弹模量 B_V 、 B_R 和剪切模量 G_V 、 G_R 计算公式为^[32]:

$$\begin{aligned}
 9B_V &= (C_{11} + C_{22} + C_{33}) \\
 &+ 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 15G_V &= (C_{11} + C_{12} + C_{33}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \\
 &- (C_{12} + C_{13} + C_{23}), \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/B_R &= (S_{11} + S_{22} + S_{33}) \\
 &+ 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}), \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 15/G_R &= 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \\
 &+ 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}), \quad (5)
 \end{aligned}$$

其中 S_{ij} 为柔顺系数， $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ ，然而Hill^[33]通过极值原理证明了Voigt和Reuss模型分别对应弹性常数的上下极限，二者的算术平均值VRH (Voigt-

Reuss-Hill)与实验结果更为接近，即

$$B = (B_R + B_V)/2, \quad (6)$$

$$G = (G_R + G_V)/2. \quad (7)$$

基于体弹模量和剪切模量的Hill值，可以计算多晶体系下杨氏模量 E 和泊松比 ν ，公式如下：

$$E = 9BG/(G + 3G), \quad (8)$$

$$\nu = (3B + 2G)/[2(3B + G)]. \quad (9)$$

根据(2)–(9)式计算所得的体弹模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比列于表2，可知Voigt和Reuss模型下的体弹模量 B_V 、 B_R 和剪切模量 G_V 、 G_R 均比较接近，并且CST50有较大的杨氏模量。Pugh^[34]基于弹性常数提出一种预测材料脆性和韧性的经验判据， $G/B > 0.5$ 时材料整体显脆性，而 $G/B < 0.5$ 时材料整体显韧性。表2中 $G/B_{LDA} = 0.5789$ 和 $G/B_{GGA} = 0.5999$ ，说明CST50晶体为脆性材料。

为了定量研究单晶各向异性，Ranganathan和Ostoja-Starzewski^[35]引入了适用于所有晶相的普适弹性各向异性指数 A^U ：

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0, \quad (10)$$

当 $A^U = 0$ 说明单晶各向同性， A^U 值越大则材料的各向异性程度越大。结果表明：CST50晶体的普适弹性常数 $A_{LDA}^U = 0.0235$ ， $A_{GGA}^U = 0.0341$ ，说明CST50弹性呈现弱各向异性。

表2 CST50体弹模量 B , 剪切模量 G , 多晶杨氏模量 E , 泊松比 ν 和普适弹性常数 A^U

Table 2. Bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus of polycrystalline E , Poisson's ratio ν and universal anisotropic index A^U of CST50.

Method	B_R /GPa	B_V /GPa	B /GPa	G_R /GPa	G_V /GPa	G /GPa	G/B	E /GPa	ν	A^U
LDA	200.5	201.9	201.2	116.3	116.7	116.5	0.5789	292.86	0.257	0.0235
GGA	168.3	168.2	168.25	100.3	100.9	100.6	0.5999	251.59	0.25	0.0341
			152/148			88/88			0.275 ^a	
Other work			177—212			105.6 ^b				
			172			104 ^c				
			177.36/148.88 ^d							

注: a, Ref. [4]; b, Ref. [47]; c, Ref. [42]; d, Ref. [46].

表3 主轴方向的杨氏模量 E 与泊松比 ν

Table 3. Young's modulus E , Poisson's ratio ν along the principal axis.

Method	$E_{[100]}$ /GPa	ν_{xy}	ν_{xz}	$E_{[010]}$ /GPa	ν_{yx}	ν_{yz}	$E_{[001]}$ /GPa	ν_{zx}	ν_{zy}
LDA	273.5	0.2493	0.2652	293.9	0.2697	0.2632	287.1	0.2784	0.2572
GGA	247.2	0.2824	0.2250	227.1	0.2595	0.2727	247.8	0.2255	0.2975
CaTiO ₃	253.6	0.3099	0.2309	265.2	0.3241	0.1928	285.1	0.2607	0.20731 ^a

注: a, Ref. [46].

为了进一步研究弹性性质, 将主轴方向的杨氏模量和泊松比列于表3. 沿主轴方向杨氏模量有较大的值, 且呈现各向异性, 泊松比显示了CST50晶体的不可压缩性.

为了清楚地研究CST50单晶体杨氏模量随各个方向的变化情况, 绘制了CST50晶体的杨氏模量三维图, 计算公式如下[36]:

$$\frac{1}{E} = l_1^4 S_{11} + 2l_1^2 l_2^2 S_{12} + 2l_1^2 l_3^2 S_{13} + l_2^4 S_{22} + 2l_2^2 l_3^2 S_{23} + l_3^4 S_{33} + l_2^2 l_3^2 S_{44}$$

$$+ l_1^2 l_3^2 S_{55} + l_1^2 l_2^2 S_{66}, \quad (11)$$

式中 S_{ij} 为柔顺系数; l_1, l_2, l_3 是方向余弦, 杨氏模量的大小依赖于 l_1, l_2, l_3 . 图2可以直观地体现杨氏模量沿各个方向的变化. 图2(a)显示了杨氏模量呈现各向异性, 平面投影图2(b)表明杨氏模量在(001), (010)平面各向异性程度强于(100)平面, 并且平面投影图具有二次旋转对称性的特征, 这与CST50属于正交晶系的特征相一致.

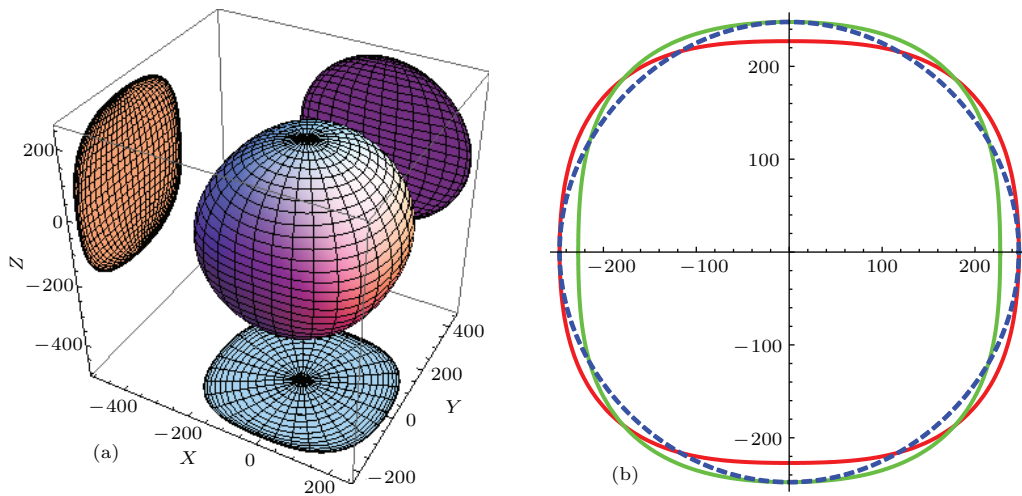


图2 CST50的杨氏模量 (a) 三维投影; (b) 各平面投影(红线, 绿线和蓝线分别 XY, XZ 和 YZ 平面投影)(GGA)
Fig. 2. Young's modulus of CST50: (a) 3D projected image; (b) planar projected images (red, green and blue lines represent XY, XZ and YZ planes, respectively) (GGA).

3.2 平面声波性质

平面声波特征与晶体对称性和各向异性密切相关, 通过求解 Christoffel 方程, 可以得到在每个

晶向上都存在 3 支平面声学波速度:

$$\mathbf{k}^2 \begin{bmatrix} \alpha & \delta & \varepsilon \\ \delta & \beta & \zeta \\ \varepsilon & \zeta & \gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} = \rho \omega^2 \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

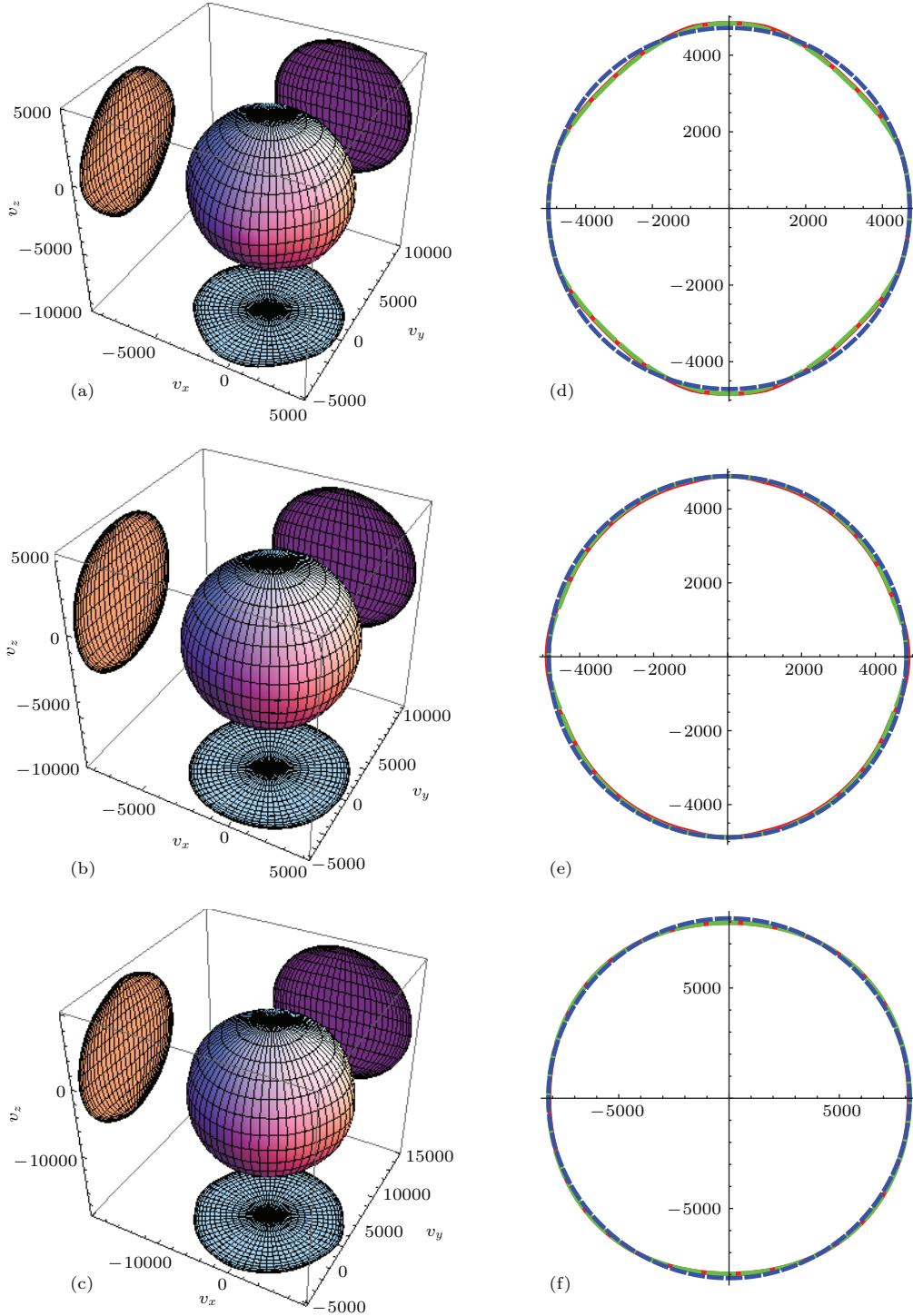


图3 平面声波 v_1, v_2, v_3 三维图 (a)—(c) 与对应平面投影图 (d)—(f)(红色, 绿线和蓝线分别为 XY, XZ 和 YZ 平面投影) (GGA)

Fig. 3. 3D projected images of plane acoustic velocities v_1, v_2, v_3 (a)—(c) and the corresponding planar projected images (d)—(f)(the red, green and blue lines respectively represent the XY, XZ and YZ plane projects) (GGA).

其中 \mathbf{k} 为弹性波波矢, ω 为振动频率, ρ 为密度. 令 ω/k 为平面声速, v_1, v_2, v_3 为振幅, 对于正交晶系 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \zeta$ 满足如下关系:

$$\begin{cases} \alpha = C_{11}l_1^2 + C_{66}l_2^2 + C_{55}l_3^2, \\ \delta = (C_{12} + C_{66})l_1l_2, \\ \beta = C_{66}l_1^2 + C_{22}l_2^2 + C_{44}l_3^2, \\ \varepsilon = (C_{31} + C_{55})l_3l_1, \\ \gamma = C_{55}l_1^2 + C_{44}l_2^2 + C_{33}l_3^2, \\ \zeta = (C_{23} + C_{44})l_2l_3, \end{cases} \quad (13)$$

其中 $l_1 = \sin(\theta)\cos(\varphi), l_2 = \sin(\theta)\sin(\varphi), l_3 = \cos(\theta)$, 可以求得其特征值, 即晶体平面声速表达式 v_1, v_2, v_3 . 曲面图形如图 3 所示, 可以看出, CST50 有两支横波和一支纵波, 也称为两支切变波和一支纵向波, 图 3(a) 和图 3(b) 是平面声波横波振动模型, 在 (100) 平面呈现各向同性, (001), (010) 平面呈现各向异性; 图 3(c) 是纵波振动模型, 在 (100) 平面呈现各向同性, 在 (001), (010) 平面呈现各向异性, 并且纵波振动速度明显高于横波振动速度, 然而平面声波平面投影图形均呈现二次旋转对称性的特征.

3.3 最小热导率

$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 具有很好的热电性能, 文献 [37, 38] 研究了 SrTiO_3 纳米材料的热导率, 因此 CST50 晶体热导率的研究有重要的意义. 基于 Cahill [39] 模型可以计算材料高温下的最小热导率, 计算公式为

$$\kappa_{\min} = (k_B/2.48)n^{2/3}(v_l + 2v_t), \quad (14)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常量; n 为原子密度; v_t, v_l 分别为晶体平均声学横波与平均声学纵波速度. 为了确切计算晶体不同晶向上的最小热导率, (14) 式变形为 [40]

$$\kappa_{\min} = (k_B/2.48)n^{2/3}(v_1 + v_2 + v_3), \quad (15)$$

式中 v_1, v_2, v_3 为平面声速. CST50 晶体的热导率如图 4 所示, 可见在各个平面最小热导率呈现各向同性, 这说明高温下 CST50 具有稳定的导热性能.

Cahill 模型局限于计算高温时的最小热导率, 当考虑热导率随温度的变化时需采用 Cahill-Pohl 模型 [41]:

$$\kappa_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2$$

$$\times \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (16)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常量; n 为原子密度; 德拜温度 $\Theta_i = v_i(\hbar/k_B)(6\pi^2n)^{1/3}, (i = l, t, m); v_i$ 为平均声速, 其中横波平均速度 $v_t = \sqrt{G/\rho}$, 纵波平均速度 $v_l = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho}$, 声学波平均速度 $v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3}$, ρ 为质量密度, 结果均列于表 4. 结果表明: 平均声学波速 v_t 大小与平面声波 v_1, v_2 的数值接近, 平均声学波速 v_l 大小与平面声波 v_3 的数值接近, 并且 LDA 和 GGA 两种方法计算所得 CST50 晶体德拜温度为 ($\Theta_{D(LDA)} = 738.2 \text{ K}, \Theta_{D(GGA)} = 658.7 \text{ K}$), 介于 SrTiO_3 和 CaTiO_3 晶体德拜温度 [15, 42-44]. 为了与方程 (16) 一致, 采用 $\kappa = \kappa_l + 2\kappa_t$ 描述晶体的最小热导率. CST50 的热导率随温度变化如图 5 所示,

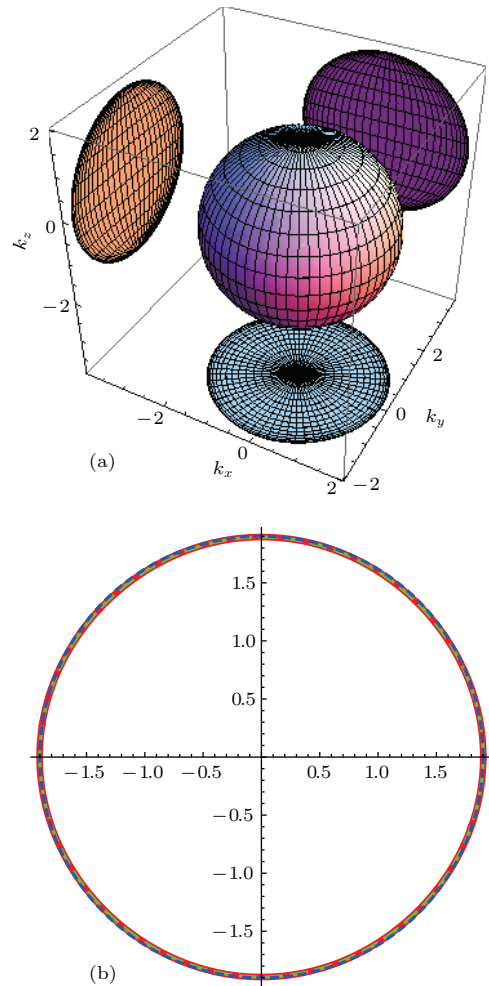


图 4 最小热导率 (a) 三维图; (b) 平面投影 (红色, 绿线和蓝线分别为 XY, XZ 和 YZ 平面投影)(GGA)

Fig. 4. The lowest thermal conductivity: (a) 3D projected image; (b) planar projected images (red, green and blue lines represent XY, XZ and YZ planes, respectively)(GGA).

表4 密度 ρ , 平均声学波速度 v_t, v_l, v_m , 德拜温度 Θ_D
Table 4. Density ρ , averaged acoustic wave velocities v_t, v_l, v_m , Debye temperature Θ_D .

Method	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$v_t/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	$v_l/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	$v_m/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	Θ_D/K
LDA	4.5054	5.0842	8.8947	5.247	738.2
GGA	4.5055	4.7262	8.1860	5.112	685.7
CaTiO ₃	4.092	5.035	8.752 ^a		760 ^b
	4.3	5.1514	9.045	5.7258	750.5 ^d
SrTiO ₃	5.121	4.764	7.992 ^a		639 ^c
	4.4	4.736	8.057	5.2495	679.44 ^d

注:a, Ref. [44]; b, Ref. [42]; c, Ref. [43]; d, Ref. [15].

温度较低时最小热导率与 T^2 成正比, 当外界温度高于室温时, 横波模型热导率 κ_t 趋于恒定, 纵波模型热导率 κ_l 增加放缓, 高温时趋于定值. 在高温下 Chaill 与 Cahill-Pohl 模型最小热导率数值很接近, 预示着 CST50 晶体在高温时具有稳定的导热性能, 可以作为良好的热学材料.

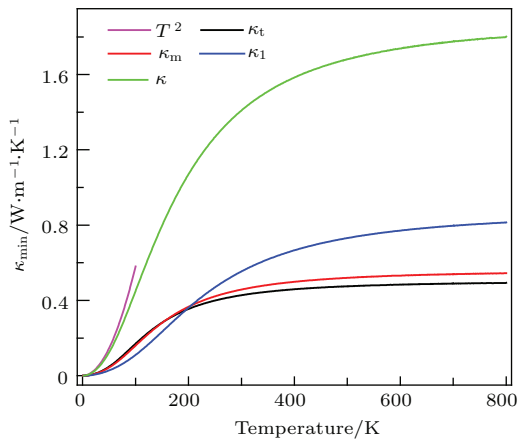


图5 刷最小热导率随温度的变化

Fig. 5. Temperature-dependence of the minimum thermal conductivity.

3.4 摩尔热容与热膨胀系数

文献[45—47]利用准谐德拜模型计算了 CaTiO₃ 和 SrTiO₃ 晶体的热学性质, 因此本文计算了压强为 0 GPa 时 CST50 晶体的定容摩尔热容 C_V 和热膨胀系数 α . 图 6 为 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 定容摩尔热容, 由于温度增加, 非简谐效应的影响, C_V 升高的趋势放缓, 高温时逐渐趋于 Dulong-petit 极限 ($124.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). CST50 摩尔热容低于 SrTiO₃, 与 CaTiO₃ 晶体接近. 图 7 为 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 热膨胀系数, CST50 热膨胀系数远小于 SrTiO₃, 与

CaTiO₃ 晶体的热膨胀系数接近 [44,48], 原因可能是 CST50 与 CaTiO₃ 有相似的空间点阵; 随着温度的增加, CST50 热膨胀系数逐渐趋于定值, 表明高温下 CST50 晶体具有稳定的热膨胀性能.

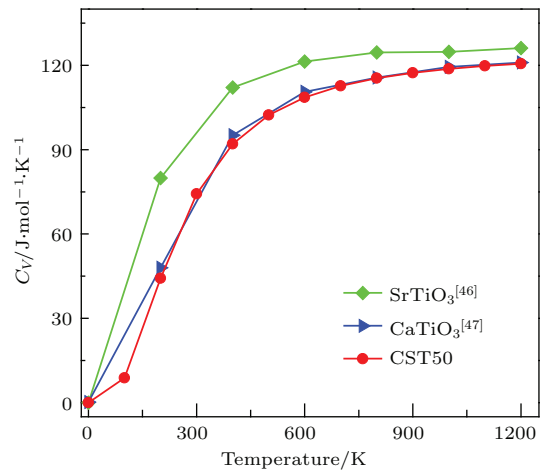


图6 CST50 定容摩尔热容

Fig. 6. Specific heat capacity of CST50.

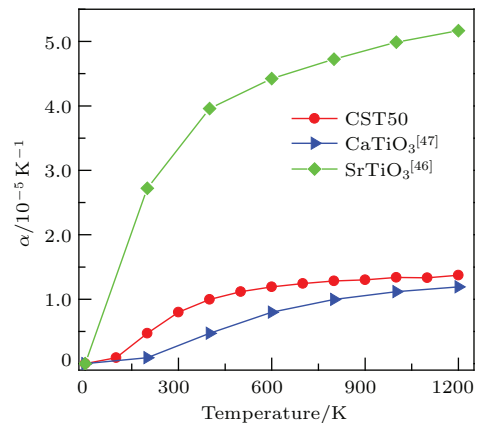


图7 CST50 热膨胀系数

Fig. 7. Thermal expansion coefficient of CST50.

3.5 电子结构

图8为CST50能带结构图, 价带电子范围-4.8—0 eV, 导带电子能量大于2.19 eV, 直接带隙为2.19 eV, 与文献[18]的2.08 eV接近. 图9为CST50晶体各原子的分波态密度和总态密度图. 最低能量范围的-20.7—-18.4 eV, 由Ca-p态电子决定; 在-18—-15.2 eV, 由Sr-p与O-2s态电子共同决定; 能量为-14.8—-12.8 eV, 由Sr-s与O-s态电子的微小贡献共同决定; 费米能级附近(-4.8—0.79 eV), 主要由O-p, Ti-d以及Ti-p态电子贡献共同决定; 导带底主要由Ti-3d与O-2p态电子杂化组成. 表5中CST50的电荷布居表明Ti—O键有较强的共价性, 而Sr—O, Ca—O键有较弱的共价性. 图10为CST50晶体(200), (110), (002)晶面的电荷密度图, Ti原子处于高电荷密度, Ca和Sr原子处于低电荷密度. 由(200)晶面电荷密度分布图可知, O原子偏向邻近的Ca原子, 导致Sr—O键比Ca—O键长, 其原因可能是Sr原子半径比Ca大; 由(110), (002)晶面电荷密度可知, Ti原子与邻近的O原子作用较强, 结果与表5的布居分析结果相一致. 由此证实CST50晶体具有稳定的Ti—O八面体.

表5 CST50晶体各原子轨道电子占据数、静电荷、电子云重叠布居、键长 L

Table 5. Atomic orbital populations, atomic charges, band populations P , and bond lengths L of CST50 crystal.

Atom	s	p	d	Total	Charge	Band	P	$L/\text{\AA}$
O	1.84	4.90	0	6.74	-0.74	O—O	-0.039	2.78496
Ca	2.06	6.00	0.53	8.59	1.41	Ca—O	0.037	2.61599
Sr	2.02	5.99	0.66	8.67	1.33	Sr—O	0.044	2.64385
Ti	2.30	6.63	2.20	11.13	0.87	Ti—O	0.468	1.97418

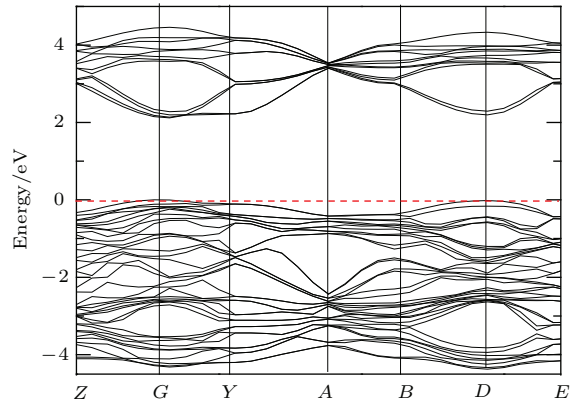


图8 CST50能带结构

Fig. 8. Energy band structure of CST50.

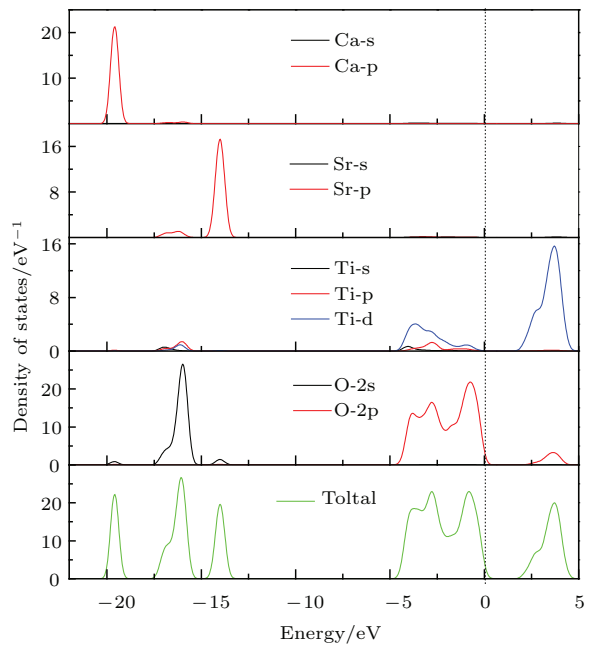


图9 CST50态密度

Fig. 9. Density of states of CST50.

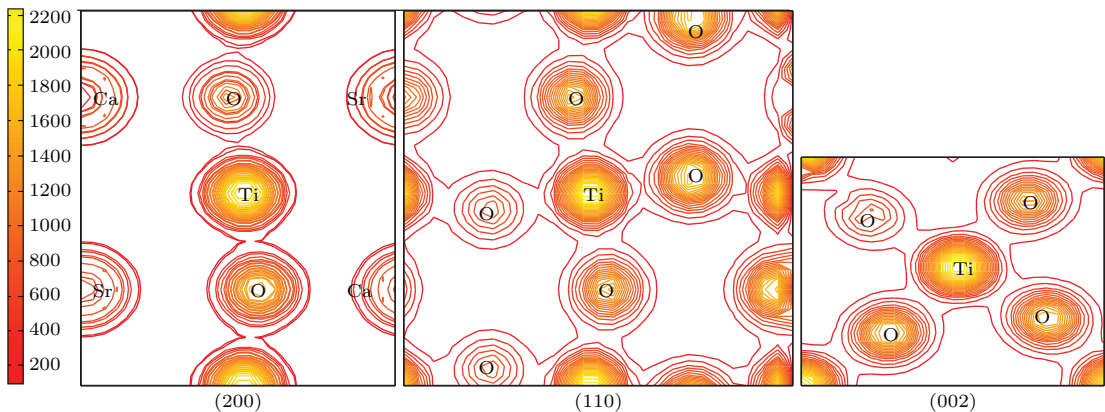


图10 (200), (110), (002)晶面电荷密度

Fig. 10. Charge densities of (200), (110), (002) plane contour.

4 结 论

本文运用基于密度泛函理论第一性原理的平面波超软赝势方法计算了CST50晶体弹性常数、热学性质和电子结构, 得到如下结论:

1) CST50沿着主轴方向(C_{11} , C_{22} , C_{33})有较大的弹性常数, 在主轴方向显示了很强的不可压缩性; $G/B > 0.5$, 预示了材料整体显脆性, 普适弹性常数 A^U 和杨氏模量表明CST50弹性呈现各向异性;

2) CST50平面声波在(100)平面呈现各向同性, 在(010), (001)平面呈现各向异性; 最小热导率在低温时与 T^2 成比例, 高温下达到定值, 并且各个平面最小热导率呈现各向同性, 因此高温时具有稳定的导热性能, LDA和GGA两种方法计算的德拜温度介于CaTiO₃和SrTiO₃晶体之间;

3) CST50定容摩尔热容随温度的变化趋势与CaTiO₃的更加接近; 而热膨胀系数远小于SrTiO₃晶体, 接近CaTiO₃, 并且在高温下具有恒定的热膨胀系数, 因此CST50的热学性质与CaTiO₃的比较接近;

4) CST50禁带宽度为2.19 eV, 呈现半导体特性, 电荷布居显示了Ti—O键共价性较强, Sr—O和Ca—O键的共价性较弱, Ti—O键长小于Sr—O和Ca—O键长, 以及(200), (110), (002)晶面的电荷密度图揭示了CST50晶体具有稳定的Ti—O八面体.

感谢西南大学陈志谦教授的讨论和关于Mathematica程序的指导.

参考文献

- [1] Yang X, Fu J, Jin C, Chen J, Liang C, Wu M, Zhou W 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 14279
- [2] van Benthem K, Elsässer C, French R H 2001 *J. Appl. Phys.* **12** 6156
- [3] Souza A E, Almeida Santos G T, Silva R A, Moreira M L, Volanti E C, Teixeira S R, Longo E 2012 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **9** 186
- [4] Ouillon R, Pinan-Lucarre J P, Ranson P, Pruzan P, Mishra S K, Ranjan R, Pandey D 2002 *J. Phys: Condens. Matter* **14** 2079
- [5] Bednorz J G, Müller K A 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2289
- [6] Mishra S K, Ranjan R, Pandey D, Stokes H T 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 2846
- [7] Yamanaka T, Hirai N, Komatsu Y 2002 *Am. Mineral.* **87** 1183
- [8] Qin S, Becerro A I, Seifert F, Gottsmann J, Jiang J 2000 *J. Mate. Chem.* **10** 1609
- [9] Harrison R J, Redfern S A T, Street J 2003 *Am. Mineral.* **88** 574
- [10] Ranjan R, Pandey D, Schuddinck W, Richard O, de Meulenaere P, van Landuyt J, van Tendeloo G 2001 *J. Solid State Chem.* **162** 20
- [11] Carpenter M A, Howard C J, Knight K S, Zhang Z 2006 *J. Phys: Condens. Matter* **18** 10725
- [12] Mishra S K, Ranjan R, Pandey D, Ranson P, Ouillon R, Pinan-Lucarre J P, Pruzan P 2006 *J. Phys: Condens. Matter* **18** 1899
- [13] Hui Q, Dove M T, Tucker M G, Redfern S A, Keen D A 2007 *J. Phys: Condens. Matter* **19** 335214
- [14] Pandech N, Sarasamak K, Limpijumnong S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 174108
- [15] Sakhya A P, Maibam J, Saha S, Chanda S, Dutta A, Sharma B I, Thapa R K, Sinha T P 2015 *Indian J. Pure Appl. Phys.* **53** 102
- [16] Walsh J N, Taylor P A, Buckley A, Darling T W, Schreuer J, Carpenter M A 2008 *Phys. Earth Planet. In.* **167** 110
- [17] Ashman C R, Hellberg C S, Halilov S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 024112
- [18] Yang C Y, Zhang R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 026301
- [19] Perks N J, Zhang Z, Harrison R J, Carpenter M A 2014 *J. Phys: Condens. Matter* **26** 505402
- [20] Aso R, Kan D, Shimakawa Y 2014 *Cryst. Growth Des.* **14** 2128
- [21] Kovalevsky A V, Populoh S, Patricio S G, Thiel P, Ferro M C, Fagg D P, Weidenkaff A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 4466
- [22] Lima B S, da Luz M S, Oliveira F S, Alves L M S, Santos C A M, Jomard F, Sidis Y, Bourges P, Harms S, Grams C P, Hemberger J, Lin X, Fauque B, Behnia K 2015 *Phys. Rev. B* **91** 045108
- [23] Wang J D, Dai J Q, Song Y M, Zhang H, Niu Z H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 126301 (in Chinese) [王江舵, 代建清, 宋玉敏, 张虎, 牛之慧 2014 物理学报 **63** 126301]
- [24] Kong X L, Hou Q Y, Su X Y, Qi Y H, Zhi X F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4128 (in Chinese) [孔祥兰, 侯芹英, 苏希玉, 齐延华, 支晓芬 2009 物理学报 **58** 4128]
- [25] Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [28] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Goldfarb D 1970 *Math. Comput.* **24** 23
- [31] Shanno D F 1970 *Math. Comput.* **24** 647
- [32] Wu Z, Zhao E, Xiang H P, Hao X F, Liu, X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [33] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [34] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [35] Ranganathan S I, Ostoja-Starzewski M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 055504

- [36] Nye J F 1964 *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Clarendon Press) pp130–145
- [37] Foley B M, Brown-Shaklee H J, Duda J C, Cheaito R, Gibbons B J, Medlin D, Medlin D, Ihlefeld J F, Hopkins P E 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 231908
- [38] Wang Y, Fujinami K, Zhang R, Wan C, Wang N, Ba Y, Koumoto K 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 031101
- [39] Cahill D G, Watson S K, Pohl R O 1988 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39** 93
- [40] Wong J, Krisch M, Farber D L, Occelli F, Xu R, Chiang T C, Clatterbuck D, Schwartz A J, Wall M, Boro C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064115
- [41] Costescu R M, Bullen A J, Matamis G, O' Hara K E, Cahill D G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 094205
- [42] Yang H Y, Ohishi Y J, Kurosaki K, Muta H, Yamanaka 2010 *J. Alloys Compd.* **504** 201
- [43] Yamanaka S, Kurosaki K, Maekawa T, Kobayashi S I, Uno M 2005 *J. Nucl. Mater.* **344** 61
- [44] Webb S, Jackson I, Gerald J F 1999 *Phys. Earth Planet. In.* **115** 259
- [45] Blanco M A, Francisco E, Luana V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [46] Boudali A, Khodja M D, Amrani B, Amrani B, Bourbie D, Amara K, Abada A 2009 *Phys. Lett. A* **373** 879
- [47] Boudali A, Abada A, Driss Khodja M D, Amrani B, Amara K, Khodja F D, Elias A 2010 *Phys. B: Condens. Matter* **405** 3879
- [48] Souza J A, Rino J P 2011 *Acta Mater.* **59** 1409

First-principles study on the elastic and thermal properties of $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ *

Shao Dong-Yuan Hui Qun Li Xiao Chen Jing-Jing Li Chun-Mei Cheng Nan-Pu†

(Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 27 March 2015; revised manuscript received 16 June 2015)

Abstract

In this paper, Ca/Sr atoms are confirmed to have symmetric distributions on 4c sites by using the minimum energy principle, and the stable crystal structure of $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ is built. The lattice parameters, elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio of $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (CST50) are investigated by the plane wave pseudopotential method based on the first-principles density functional theory within the local density approximate (LDA) and generalized gradient approximation. The properties of planar acoustic velocity are studied by Christoffel equation, and the minimum thermal conductivity is investigated with Cahill and Cahill-Pohl models. The results show that the calculated lattice parameters are consistent with the corresponding experimental values. The larger calculated elastic constants C_{11} , C_{22} , and C_{33} suggest the incompressibility along the principle axes. The bulk modulus B is larger than the shear modulus G ; $G/B_{\text{LDA}} = 0.5789$ and $G/B_{\text{GGA}} = 0.5999$, indicating that CST50 is a brittle material. The three-dimensional image of Young's modulus along [100], [010], and [001] crystal orientations shows the anisotropic elasticity of CST50. The planar projections of Young's modulus in (001) and (010) planes show the stronger anisotropy than in (100) plane and all the planar projections have two-fold symmetry. The Poisson's ratio exhibits the incompressibility of CST50. The universal elastic anisotropy indexes $A_{\text{LDA}}^{\text{U}} = 0.0235$ and $A_{\text{GGA}}^{\text{U}} = 0.0341$ indicate the weak anisotropy of CST50. The planar acoustic wave which has a branch of longitudinal wave and two branches of transverse wave is anisotropic along (010) and (001) planes and isotropic along (100) plane, and all the corresponding planar projections have two-fold symmetry. The minimum thermal conductivity calculated in Cahill model is isotropic in each plane, while the minimum thermal conductivity calculated in Cahill-Pohl model is proportional to the second power of T under low temperatures and reaches a constant at high temperatures. In the quasi harmonic Debye model, the molar heat capacity and thermal expansion coefficient of CST50 are close to those of calcium titanate, indicating that CST50 has the stable thermal expansion property at high temperatures. The direct band gap of CST50 is 2.19 eV and the bottom of the valence band is mainly determined by the electron orbitals of Ti-3d and O-2p. The analysis of the charge populations shows that the covalence of Ti—O is stronger than those of Sr—O and Ca—O, and the bond length of Ti—O is shorter than those of Sr—O and Ca—O; (200), (110) and (002) planar contour charge densities indicate that Ti atoms interact strongly with O atoms. The charge population and contour charge density prove that CST50 has a stable Ti—O octahedral structure.

Keywords: $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, first-principles, elastic constants, thermal conductivity

PACS: 71.15.Mb, 73.20.At, 74.25.fc, 74.25.Jb

DOI: 10.7498/aps.64.207102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171156) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. XDJK2014C008).

† Corresponding author. E-mail: cheng_np@swu.edu.cn