

高温条件下 Ga_3PO_7 晶体热学及声表面波性质的理论研究

郝娟 周广刚 马跃 黄文奇 张鹏 卢贵武

Theoretical study on thermal and acoustic surface wave properties of Ga_3PO_7 crystal at high temperature

Hao Juan Zhou Guang-Gang Ma Yue Huang Wen-Qi Zhang Peng Lu Gui-Wu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 113101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.113101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

β 石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究

Density functional theory study of structure stability and electronic structures of β graphyne derivatives

物理学报.2016, 65(13): 133101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.133101>

氧族元素对 D-A 和 D- π -A 共聚物光吸收谱红移的第一性原理研究

First-principle study of the optical absorption spectra of chalcogen on D-A and D- π -A copolymers

物理学报.2016, 65(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.103101>

基于 HfO_2 的阻变存储器中 Ag 导电细丝方向和浓度的第一性原理研究

Orientation and concentration of Ag conductive filament in HfO_2 -based resistive random access memory: first-principles study

物理学报.2016, 65(7): 073101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073101>

$(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_2)_2$ 基团修饰的齐聚苯乙炔分子电子输运性质研究

Electronic transport properties of oligo phenylene ethynylene molecule modified by the $(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{NH}_2)_2$ groups

物理学报.2016, 65(7): 073102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073102>

外电场下二氧化硫的分子结构及其特性

Molecular structure and properties of sulfur dioxide under the external electric field

物理学报.2016, 65(5): 053101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.053101>

高温条件下Ga₃PO₇晶体热学及声表面波性质的理论研究*

郝娟¹⁾ 周广刚^{1)†} 马跃¹⁾ 黄文奇²⁾ 张鹏¹⁾ 卢贵武¹⁾

1)(中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

2)(北京信息科技大学理学院, 北京 100081)

(2015年12月8日收到; 2016年3月15日收到修改稿)

高温压电晶体是许多机电器件必需的一种多功能材料, Ga₃PO₇晶体的居里温度高达1364 °C, 可应用于高温极限条件. 但是预测高温极限条件下晶体的结构以及物理性质的问题采用实验研究的手段非常困难, 而理论上的预测未见研究. 本文采用密度泛函-准谐振近似理论计算了温度在0—1200 °C范围内Ga₃PO₇晶体的结构常数和热学性质, 结果表明Ga₃PO₇晶体的晶格常数 a 和 c 随温度的升高呈线性增大, 且 c 方向受温度影响更为显著; 晶体的密度随温度的升高而减小, 计算的 a 和 c 方向平均热膨胀系数分别为 $1.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $3.58 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 高温区定压热容为2.067 J/g·K, 与实验值一致. 计算了从常温到高温下该晶体的弹性常数以及体弹性模量的变化, 研究了高温条件下的声表面波特性, 发现随着温度的升高, 声表面波速度浮动较小, 而机电耦合系数略有增大; 在传播角为151°时该晶体具有较好的温度稳定性且机电耦合系数达到最大值, 这表明Ga₃PO₇晶体是一种有望应用于高温环境下的压电晶体.

关键词: Ga₃PO₇晶体, 密度泛函-准谐振近似理论, 热学性质, 声表面波

PACS: 31.15.A-, 61.50.-f, 62.30.+d, 65.60.+a

DOI: 10.7498/aps.65.113101

1 引言

压电材料是应用于电子器件和机电设备的多功能材料^[1]. 在过去的几十年中, 压电材料的探索和研究已取得很大进展, 诸多压电晶体和压电陶瓷都已经投入技术应用^[2-5]. 例如, 石英晶体^[6-9]已经被广泛应用于航空航天、石油勘探等大型电子设备中, 而且需求量与日俱增, 是目前现代科技中不可或缺的压电材料; LiNbO₃^[10-12]和LiTaO₃^[13,14]这两种晶体因其具有很好的压电性能、较高的居里温度以及较大的机电耦合系数而广泛应用于多功能机电设备中; PZT和BaTiO₃等压电陶瓷可以应用到声音转换器、超声换能器、传感器等^[15,16]. 在高温环境下, 需要压电晶体同时具备高于环境温度的居里温度、良好的压电性能以及较高的机电耦合

系数^[17]. 但是, 上述压电晶体和陶瓷材料在高温极端环境下存在结构失稳、性能下降等缺陷^[18]. 因此, 寻找一种满足以上条件的高温压电材料是当前该领域的重要研究课题.

1998年, 文献^[19]首次报道了Ga₃PO₇晶体的制备和结构; 2008年, Xu等^[20]发现Ga₃PO₇具有很好的热稳定性、易于加工以及良好的机械强度, 其居里温度为1364.8 °C, 远远高于目前所报道的压电晶体的居里温度(最高的为LiNbO₃的居里温度为1210 °C)^[21]. 随后徐国纲^[22]和郭永解^[23]研究了该晶体的介电常数以及弹性常数, 测量了-50—120 °C条件下的材料常数, 并且模拟了65 °C时Ga₃PO₇的压电谐振器, 结果表明该晶体具有很好的温度稳定性. 2015年, Ren等^[24]通过密度泛函理论计算了0 K条件下Ga₃PO₇晶体的材

* 国家自然科学基金(批准号: 51372140)和中国石油大学(北京)优秀青年教师研究项目(批准号: 2462015YQ0603)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bjpeuzgg@163.com, 954337726@qq.com

料常数. 2013年, Gao等^[25]发现该晶体在0 K时, 其Y切型的SAW性质最佳, 各项性能都达到了应用的要求. 但是对于高温条件下该晶体的压电性能以及声表面波性质至今没有报道.

由于极端环境下样品的物性测试难度大, 高温高压环境下晶体材料常数的实验研究仍是挑战性课题, 因此理论模拟计算成为不可或缺的重要研究手段. 目前密度泛函理论-准谐振近似(DFT-QHA)^[26]方法已应用于预测极端条件下晶体的结构和物理性质. 然而近几年来大部分计算都集中在高压条件下^[27-30], 而对于高温条件下的理论计算报道很少. 2012年Shao等^[31]将这种方法应用到了六方铍晶体上, 计算了高温条件下的晶格常数, 得到了与实验值吻合的结果; 之后, 很多研究采用准谐振模型计算了合金在高温、高压下的弹性、热学性质^[32,33]; 2014年Zhai等^[34]通过同样的方法计算了钨铜合金在高温高压条件下的结构以及弹性性质, 计算结果与实验结果吻合, 表明该方法在预测极端条件下的性质非常准确. 本文采用DFT-QHA方法计算了Ga₃PO₇在0—1200 °C温度范围的晶体结构, 讨论了温度对晶体密度、定压热容、热膨胀系数以及弹性常数的影响, 研究了高温环境下该材料的声表面波速度以及机电耦合系数.

2 模型及计算方法

DFT-QHA方法认为, 压强为零时晶体的吉布斯自由能 G 由体系的势能 E 和振动能 A_{vib} 构成, 考虑到晶体的势能是体积 V 的函数, 而振动能是体积 V 和温度 T 的函数, 因此通过改变晶体体积 V (施加应变)计算吉布斯自由能 G 的变化, 得到 G - V 曲线, 该曲线的极小值对应晶体的平衡体积 V_0 .

对晶体施加应力, 应变后晶体的结构张量 \mathbf{X} 可以表述为

$$\mathbf{X} = (a', b', c') = (a, b, c) \cdot (1 + \epsilon), \quad (1)$$

其中 a, b, c 是晶体在 $T = 0$ K时的晶格常数, 形变张量 ϵ 是关于应变 ξ_{ij} 的二阶张量, 即

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \xi_{xx} & \frac{\xi_{xy}}{2} & \frac{\xi_{zx}}{2} \\ \frac{\xi_{xy}}{2} & \xi_{yy} & \frac{\xi_{yz}}{2} \\ \frac{\xi_{zx}}{2} & \frac{\xi_{yz}}{2} & \xi_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

ξ_{ij} 是施加在晶体不同方向上的应变. 而体积 V 是与结构张量 $\mathbf{X}(\xi_{ij})$ 有关的函数, 即 $V[\mathbf{X}(\xi_{ij})]$, 因此体系的吉布斯自由能为

$$G[\xi_{ij}, P, T] = E[V(\xi_{ij})] + PV(\xi_{ij}) + A_{\text{vib}}[V(\xi_{ij}), T], \quad (3)$$

式中 $E[V(\xi_{ij})]$ 是非平衡态体系的总势能, 亥姆霍兹振动自由能 $A_{\text{vib}}[V(\xi_{ij}), T]$ 可通过计算体系的声子态密度得到, 即

$$A_{\text{vib}}[V(\xi_{ij}), T] = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar w + kT \ln(1 - e^{-\hbar w/k_B T}) \right] \times g[V(\xi_{ij}), w] dw, \quad (4)$$

式中 w 是声子频率, k 和 \hbar 分别为玻尔兹曼常数和约化普朗克常数, $g[V(\xi_{ij}), w]$ 是声子态密度. 本文只考虑温度效应的影响(令 $P = 0$), 因此吉布斯自由能改写为

$$G(\xi_{ij}, T) = E[V(\xi_{ij})] + A_{\text{vib}}[V(\xi_{ij}), T]. \quad (5)$$

本文研究的Ga₃PO₇晶体属于 $R3m$ 空间群, 其晶格常数有两个自由变量, 因此, 需要的两组应变张量分别为 $(\xi_1, \xi_1, 0, 0, 0, 0)$ 和 $(0, 0, \xi_2, 0, 0, 0)$. 因此可由(6)式通过求解吉布斯自由能极小值而得到平衡态的应变 ξ_1^0 和 ξ_2^0 :

$$\begin{cases} G(\xi_1^0, T) = \min[E(\xi_1) + A_{\text{vib}}(\xi_1, T)], \\ G(\xi_2^0, T) = \min[E(\xi_2) + A_{\text{vib}}(\xi_2, T)]. \end{cases} \quad (6)$$

而温度为 T 时Ga₃PO₇晶体的晶格常数可由下式得到:

$$\begin{cases} a_T = (1 + \xi_1^0)a, \\ c_T = (1 + \xi_2^0)c, \end{cases} \quad (7)$$

式中的 a 和 c 分别是0 K条件下Ga₃PO₇晶体的晶格常数, 而 a_T 和 c_T 分别表示在温度 T 时晶体的平衡态晶格常数.

本文采用基于密度泛函理论的CASTEP软件包^[35]计算势能 E 和声子态密度. 初始优化时, 电子-电子间的交换关联势使用局域密度近似(LDA)的CA-PZ泛函描述, 电子-离子间的相互作用采用规范守恒赝势. 首先, 选取600, 700, 800, 840, 880, 920, 980, 1000 eV进行截断能测试, 在测试中, k 点网格选取 $2 \times 2 \times 2$, 原子平均能量为 1.0×10^{-5} eV, 最大应力为0.01, 原子最大位移为0.001. 计算表明, 当截断能取880 eV时, Ga₃PO₇晶胞的总能趋于稳定; 选取 k 点网格为 $6 \times 6 \times 6$ 而其他计算精度

不变, 当截断能取 880 eV 时 Ga_3PO_7 晶胞的总能也趋于稳定. 因此截断能选取 880 eV, 布里渊区积分采用的 k 网格为 $2 \times 2 \times 2$. 然后对优化后的结构施加一系列应变, 计算得到应变后的晶体的声子态密度和体系的总势能, 最后依据 (4)—(7) 式得到不同温度下 Ga_3PO_7 晶体的晶格常数, 并结合声子态密度计算其热学性质. 在进行弹性常数的计算时, 每一种应变的计算步数为 5, 最大应力振幅为 0.001, 迭代步数为 500, 自洽场公差为 1.0×10^{-5} , 电荷混合幅度为 0.3, 布里渊区积分采用的网格为 $6 \times 6 \times 6$. 收敛精度为: 原子平均能量为 4.0×10^{-6} eV, 最大应力为 0.01, 原子最大位移为 4.0×10^{-4} . 声表面波的计算细节参见文献 [36—38].

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

本文在 -0.02 — 0.02 应变范围均匀取 21 个点, 分别计算每个应变量对应的吉布斯自由能, 得到不同温度条件下的自由能与应变的变化曲线如图 1 所示, 表明晶体的吉布斯自由能随应变量的变化呈先下降后上升的趋势, 不同温度时吉布斯自由能的极小值均处在 -0.001 — 0.002 应变范围. 当温度升高时, 对应于吉布斯自由能极小值的应变变量 (即 ξ^0) 呈上升趋势 (如图 1 中虚线所示), 说明温度升高时晶体在 a 和 c 方向均发生了显著的膨胀. 此外图 1 (b) 结果显示温度为 0°C 时平衡应变量为 -0.001 , 而 200°C 时的平衡应变量为 0; 图 1 (a) 显示温度为 0°C 的平衡应变量为 0, 而 200°C 时上升为 0.0004, 表明该晶体的热膨胀具有明显的各向异性.

计算得到不同温度下的晶格常数、晶胞体积与密度的数据以及部分实验数据的比较见表 1, 其中, 0 K 时的计算值采用的交换关联函数为广义梯度近似 (GGA). 从表中可以看出, 本文 0 K 时的计算结果与实验值相比存在较大的误差, 但 273 K 的

计算值与实验值符合得很好, 表明单纯用密度泛函理论计算得到的理论值与实验值相差较大, 而 DFT-QHA 方法可较好地预测晶体结构常数, 这也说明 DFT-QHA 方法可在较高的精度水平研究温度对晶体结构的影响. 图 2 是温度在 0 — 1200°C 范围内 Ga_3PO_7 晶体的晶格常数以及密度随温度的变化情况. 可以看出该晶体在 a, c 两个方向的晶格常数随温度的升高基本呈线性增大趋势; 密度随温度升高而减小, 与实验数据吻合. 图 2 还表明温度从 0°C 增大到 1200°C 时, a 方向膨胀了 0.025% , c 方向膨胀了 0.046% , 可见该晶体在 1200°C 高温时的结构变化仍然较小, 具有良好的温度稳定性.

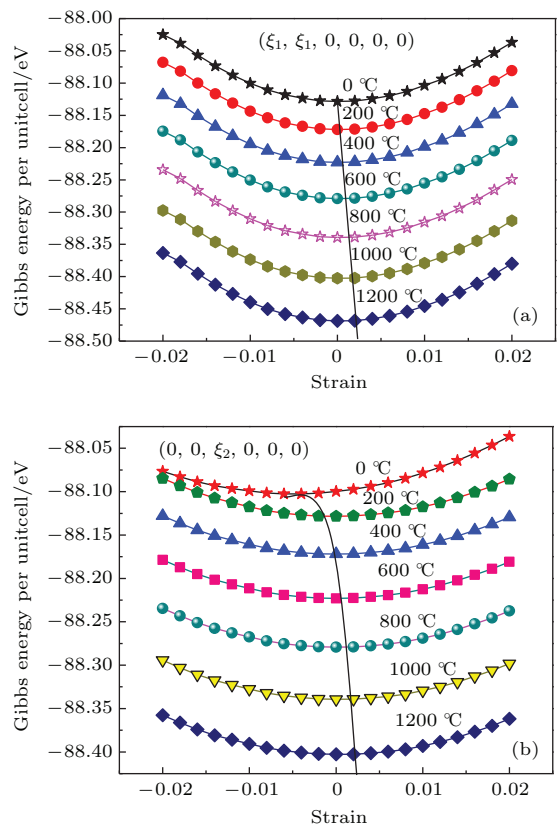


图 1 (网刊彩色) 不同形变张量下 Ga_3PO_7 晶体的吉布斯能随应变的变化

Fig. 1. (color online) Gibbs energy of Ga_3PO_7 crystal as a function of strain for different deformation tensors.

表 1 Ga_3PO_7 晶体的晶格参数的实验结果和理论计算结果
Table 1. Measured and calculated parameters of Ga_3PO_7 single crystal.

	Exp. ^[22] 300 K	Exp. ^[23] 300 K	Cal. ^[24] (GGA) 0 K	This work 0 K	This work 273 K
$a = b / \text{Å}$	7.8973	7.8890	7.971	7.8806	7.8854
$c / \text{Å}$	6.7576	6.7314	6.764	6.707	6.706
$V / \text{Å}^3$	364.9	362.8	372.2	359.5	361.1
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4807	4835	4795	4856	4853.4

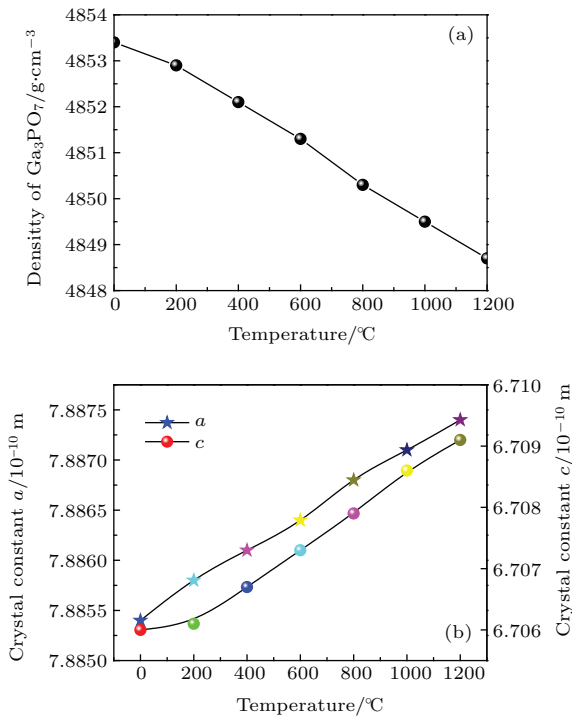


图2 (网刊彩色) Ga₃PO₇ 晶体的密度 (a) 和晶格常数 (b) 随温度的变化
 Fig. 2. (color online) The temperature dependent of density (a) and lattice constant for Ga₃PO₇ crystal.

3.2 热学性质

本文依据准谐振近似方法计算了不同温度条件下 Ga₃PO₇ 晶体的晶格常数, 进而得到了该晶体在 *a*, *c* 两个方向上随温度变化的热膨胀曲线, 结果如图 3(a). 从图中可以看出, 随着温度的升高, 热膨胀曲线的斜率有所增大, 但是基本呈现线性增大趋势. 经计算得到 *a* 和 *c* 两个方向上的平均热膨胀系数分别为 $1.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $3.58 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 这与实验值符合得非常好 [39]. *c* 方向的热膨胀系数基本是 *a* 方向上的两倍, 这与 Ga₃PO₇ 晶体的微观结构有着密切的联系. Ga₃PO₇ 晶体主要由 Ga₃O₁₀ 原子团簇和 PO₄ 四面体构成, 在每个 Ga₃O₁₀ 原子团簇中由三个 GaO₅ 三角双锥通过共用两个边相互连接. Ga₃O₁₀ 原子团簇通过共用氧在 *a* 轴方向上连成一条刚性链, 而沿 *c* 轴方向上, Ga₃O₁₀ 原子团簇和 PO₄ 四面体通过共用氧而形成了具有弹性的层状结构. 正是由于这样的结构, 才使得 Ga₃PO₇ 晶体 *c* 方向上的热膨胀系数比 *a* 方向上的大.

图 3(b) 给出了 Ga₃PO₇ 晶体的等容热容 *C_V* 随温度的变化情况, 可以看出, 热容随温度的增加而增加, 最终趋于常数, 符合 Dulong-Petit 定律, 即在高温区域, 该晶体的等容热容趋近于

2.067 J/g·K. 实验表明当温度从 273 K 升到 623 K 时, Ga₃PO₇ 晶体的热容从 0.453 J/g·K 线性增大到 0.681 J/g·K, 表明本文的计算存在一定的误差, 一方面是因为本文采用简谐近似忽略了声子间的相互耦合, 另一方面理论模拟的晶体是完全没有缺陷的, 属于长程有序结构, 而实验上的晶体存在多种缺陷, 这使得实验值比理论值小. 通常情况下, 为了避免高温环境下引起的热损伤, 要求材料的热容越大越好, 目前使用最多的高温压电晶体是 LiNbO₃ 晶体, 其比热容为 0.69 J/g·K, 可见 Ga₃PO₇ 晶体的热容和 LiNbO₃ 晶体相当.

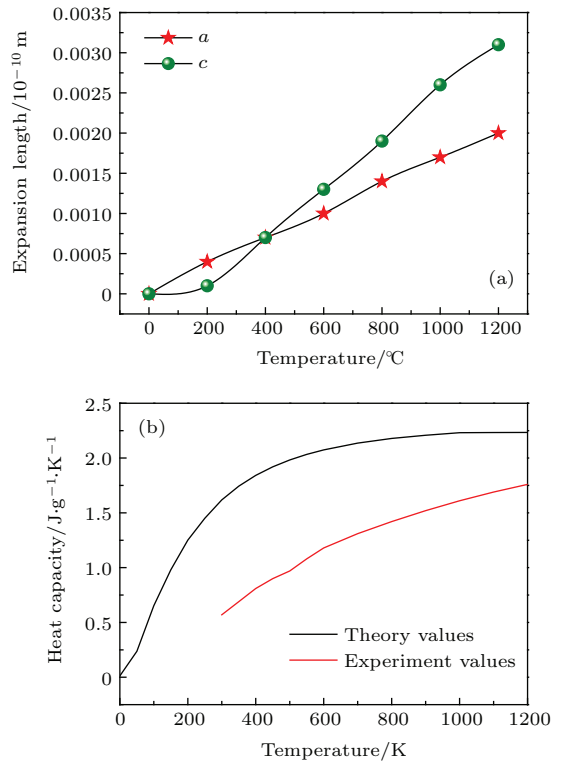


图3 (网刊彩色) Ga₃PO₇ 晶体沿晶轴 *a*, *c* 方向的热膨胀系数 (a) 和定容热容 *C_V* (b) 为 Ga₃PO₇ 晶体.
 Fig. 3. (color online) The thermal expansion coefficient (a) along *a*, *c* axis and heat capacity (b) of Ga₃PO₇ crystal.

3.3 弹性及声表面波性质

Ga₃PO₇ 晶体作为一种应用于声表面波器件中的高温压电晶体, 研究它在高温区的弹性常数很有必要. 本文对 0 K 条件下的结构进行优化并用 DFT-QHA 方法分别计算了温度为 0 K 和 273 K 时的弹性常数, 计算结果列于表 2. 表 2 也列出了 Ren 等 [24] 用纯 DFT 理论计算出的 0 K 时 Ga₃PO₇ 晶体的弹性常数值, 通过比较发现, 我们使用 DFT-QHA 方法的计算值与其非常吻合, 这说

明采用DFT-QHA方法计算弹性常数是可行的. 同时表2列出了徐国纲^[22]和郭永解^[23]测出的273 K下Ga₃PO₇晶体的弹性常数值, 通过与我们采用DFT-QHA方法计算的273 K的弹性常数值进行比较, 发现C₁₁, C₃₃, C₄₄, C₆₆和C₁₄与实验值基本吻合, C₁₂和C₁₃与实验值相差较大. 这主要存在以下三个方面的原因: 1) 由于测试样品和测试手段存在差异, 不同实验测得的Ga₃PO₇晶体的弹性常数值存在差别, 尤其是C₁₂和C₁₃这两个值, 不同实验测量值之间的差距很大, 这种现象在同类型的GaPO₄等晶体中也广泛存在, 因此, 高质量的测试样品和精确的测试手段是获得Ga₃PO₇晶体准确弹性常数的关键; 2) 由于理论缺陷, 在计算中采用LDA来描述交换相关能量泛函会高估材料的弹性常数值, 这在许多文献中均有报道^[40-42], 但是对于研究不同温度下晶体弹性常数的变化趋势, LDA方法是准确有效的, 因此采用DFT-QHA方法预测Ga₃PO₇晶体在不同温度下的弹性常数值, 对于理解Ga₃PO₇晶体的弹性性能的变化趋势具有重要的意义, 我们下一步将采用更为准确的杂化泛函方法^[40]来计算Ga₃PO₇晶体的弹性常数值; 3) 由于DFT-QHA方法在预测晶体材料不同温度下的弹性常数值时是把温度对弹性常数的影响归结为温度对晶体体积的影响, 因此采用DFT-QHA方法计算的弹性常数是等温弹性常数, 而在实验测量中, 由于弹性波的传播速度远大于晶体的热扩散和形变速度, 因此实验测量的弹性常数值是绝热弹性常

数, 二者之间存在一定的差距, 这在高温情况下尤为明显^[43]. 因此使用DFT-QHA方法计算弹性常数时必须加上一个修正项, 以减小与实验测量值之间的差距, 这也是我们后期研究工作的重点.

在相同的精度设置下对不同温度条件的Ga₃PO₇晶体结构进行优化, 采用DFT-QHA方法计算得到该晶体在0—1200 °C温度范围的弹性常数以及体积弹性模量如图4所示. 从图4中可见, 从0到1200 °C范围内, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₃₃, C₄₄和C₆₆波动幅度分别为8.63%, 12.17%, 7.25%, 10.44%, 4.89%, 7.88%和12.58%. Ga₃PO₇晶体的体积模量达到了175 GPa, 且受温度的影响小, 到1200 °C仅下降了6.4%.

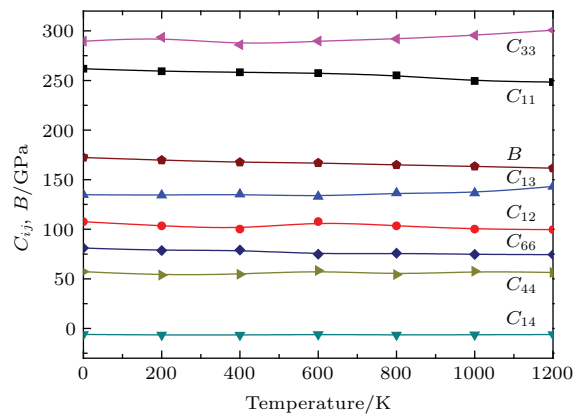


图4 (网刊彩色) 0—1200 °C时Ga₃PO₇晶体的弹性常数C_{ij}/GPa以及体弹模量B/GPa

Fig. 4. (color online) The elastic constants C_{ij} and bulk modulus B of Ga₃PO₇ crystal at the temperature from 0 °C to 1200 °C.

表2 Ga₃PO₇晶体弹性常数的实验值与理论值对比

Table 2. The comparison of experiment and calculated elastic constants of Ga₃PO₇ crystal.

	Exp. ^[22] 273 K	Exp. ^[23] 273 K	Cal. ^[24] 0 K	This work 0 K	This work 273 K
C ₁₁	176	178.2	237	228.2	255
C ₃₃	223	221.8	310	306.2	285
C ₄₄	81	102.4	70.5	68.9	60
C ₆₆	97	82.1	64	71	78
C ₁₂	21	-14.1	109	104.5	110
C ₁₃	-5.9	32.5	141	139.2	180
C ₁₄	11	11.5	-11.5	-6.9	-5

为了探究弹性常数对Ga₃PO₇晶体的声表面波性质的影响, 本文通过声表面波理论计算得到了0, 400, 800, 1200 °C四种温度条件下的声表面波速度以及机电耦合系数k². 结合之前的研究, Y切型的Ga₃PO₇晶体的声表面波性质较好, 因此本文

预测了该切型晶体在4个不同温度条件的声表面波(SAW)相速度和机电耦合系数, 结果如图5(a)和图5(b)所示. 从图中可见温度对SAW相速度的影响较大, 对机电耦合系数的影响较小, 表明高温环境不影响其转换效率. 在技术应用中, 要求

压电晶体的能流角为 0° ，且要求机电耦合系数大、温度系数小，相应的能流角计算结果如图5(c)所示。从图5(c)中可以预测满足条件的传播角度为 0° ， 28° ， 79° ， 90° ， 100° ， 151° 和 180° 。考虑到传播角度为 0° 和 180° 时机电耦合系数很小，表3列出了 28° ， 79° ， 90° ， 100° 和 151° 五种传播角度对应的声表面波速度和机电耦合系数，并通过数据拟合得到了相应的机电耦合系数的温度系数(即机电耦合系数-温度曲线的斜率)。从表3中可见， Ga_3PO_7

晶体的机电耦合系数的温度系数在传播角度为 151° 时最小，只有 $1.13 \times 10^{-5}/\text{K}$ 。依据郭永解等的实验报道^[39]， Ga_3PO_7 晶体在 $-50\text{--}120^\circ\text{C}$ 温度范围内，机电耦合系数增长率为 $0.4879\%\text{--}0.5247\%$ ，换算的温度系数变化范围为 $0.5\text{--}0.8$ ，这与本文对传播角为 79° ， 100° 和 151° 的机电耦合温度系数的预测结果(见表3)基本一致，表明 Ga_3PO_7 晶体的SAW性质即使在高温区域仍具有很好的温度稳定性。

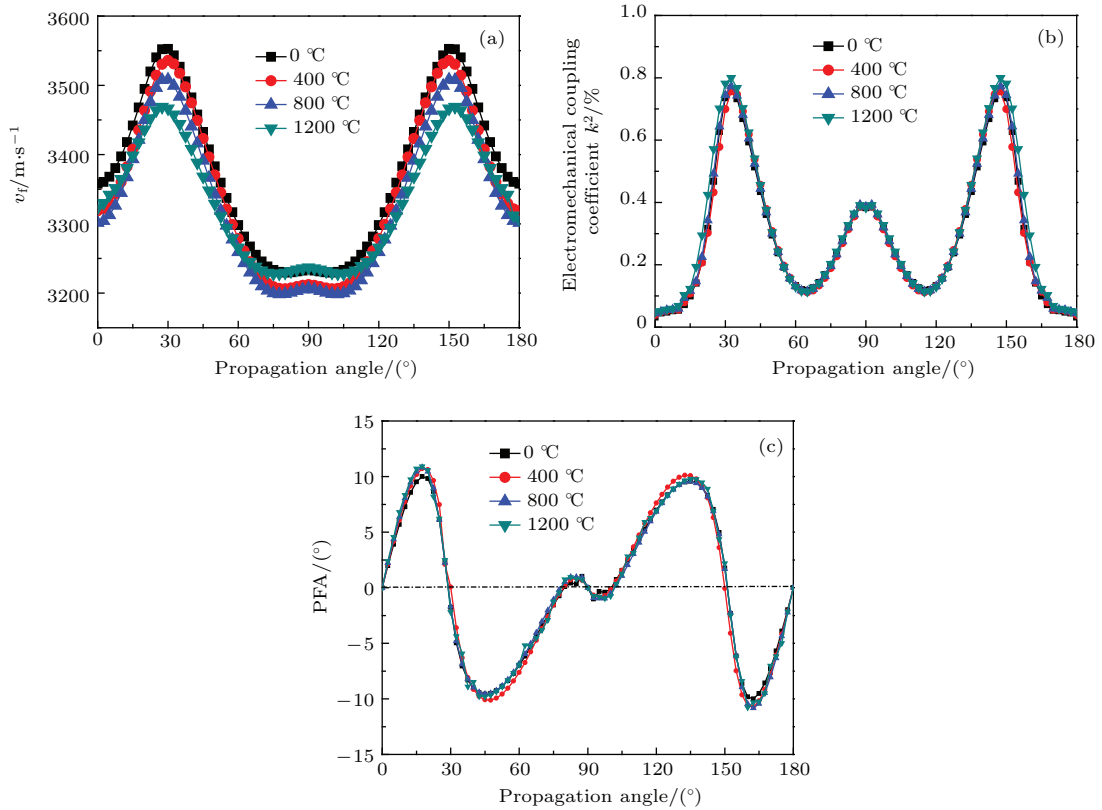


图5 (网刊彩色) 不同温度下Y切型 Ga_3PO_7 晶体SAW速度(a), 机电耦合系数(b)和能流角(c)随传播角度的变化趋势

Fig. 5. (color online) SAW velocity (a), electromechanical coupling coefficient (b) and energy flow angles (c) for Y-cut Ga_3PO_7 crystal at different temperature and different propagation angle.

表3 Y切型 Ga_3PO_7 晶体在能流角 0° 时的SAW速度、机电耦合系数随温度的变化以及温度系数
Table 3. The SAW velocity, electromechanical coupling coefficient and temperature coefficient of Ga_3PO_7 crystal at different temperature in Y-cut with 0° energy flow angle.

SAW性质 传播角/ $^\circ$	SAW速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$				机电耦合系数 $k^2/\%$				温度系数/ K^{-1}
	0	400	800	1200	0	400	800	1200	
28	3552	3530	3508	3469	0.578	0.628	0.644	0.702	9.7
79	3230	3206	3199	3230	0.270	0.276	0.279	0.285	1.2
90	3235	3212	3207	3237	0.383	0.383	0.386	0.386	3
100	3230	3206	3199	3230	0.268	0.276	0.283	0.290	1.62
151	3553	3536	3509	3467	0.7	0.706	0.714	0.721	1.13

4 结 论

本文采用密度泛函-准谐振近似理论, 计算了 0—1200 °C 温度范围内 Ga_3PO_7 晶体的结构、热学性质、弹性性质, 并通过 SAW 理论预测了高温环境下的 SAW 性质. 结果显示, 随温度的升高, Ga_3PO_7 晶体的晶格常数 a 和 c 呈线性增大(其中 c 方向受温度影响更为显著) 趋势而晶体的密度呈下降趋势. 计算表明该晶体的热膨胀系数小、温度热效应弱、比热容大, 利于高温环境应用. 弹性常数以及 SAW 研究表明, 随着温度的升高 SAW 速度波动浮动较小, 减小幅度不超过 2.5%, 而机电耦合系数 k^2 略有增大. 在传播角为 151° 时 Y 切 Ga_3PO_7 晶体的机电耦合系数最大(是石英晶体的三倍多), 温度系数最小, 具有较好的温度稳定性, 表明该晶体是一种适合在高温环境下应用的压电晶体材料.

参考文献

- [1] Rong L M, Yang M H, Cai G R, Ji H, Li W, Yang Y 2006 *Integr. Ferroelectr.* **80** 289
- [2] Zhang Q, Qu M, Sheng J G 2005 *Piezoelectr. Acousto-opt.* **27** 21 (in Chinese) [张强, 瞿敏, 沈建国 2005 压电与声光 **27** 21]
- [3] Lu Q, Luo L H, Huang Z Z, Cheng L, Song F S 2008 *China Ceramics.* **44** 49 (in Chinese) [卢泉, 罗凌虹, 黄祖志, 程亮, 宋福生 2008 中国陶瓷 **44** 49]
- [4] Hang W, Zhou L B, Shimizu J, Yamamoto T, Yuan J L 2012 *Eng. Mater.* **523** 7
- [5] Hall D A 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 4575
- [6] Wu W, Greve D W, Oppenheim I J 2008 *Proceedings of IEEE International Ultrasonics Symposium* Beijing, China, Nov. 2–5, 2008 p1018
- [7] Hempel J, Zukowski E, Berndt M, Reindl L M, Wilde J 2012 *Proceedings of 4th Electronic System-Integration Technology Conference (Estc)* Amsterdam, America, Sept. 17–22, 2012 p4644
- [8] Zhang S, Wu F Q, Wu W D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5020 (in Chinese) [张姗, 吴福全, 吴闻迪 2008 物理学报 **57** 5020]
- [9] Zhu H B, Wu Z B, Liu G Q, Xi K, Li S S, Dong Y Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 014205 (in Chinese) [朱华兵, 吴正斌, 刘国强, 席奎, 李闪闪, 董洋洋 2013 物理学报 **62** 014205]
- [10] Pastureaud T, Solal M, Biasse B, Aspar B, Briot J B, Daniau W, Steichen W, Lardat R, Laude V, Laens A, Friedt J M, Ballandras S 2007 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **54** 870
- [11] Liu T, Yu K X, Wang P 2010 *P. Soc. Photo-Opt. Ins.* **7658** 78
- [12] Reinhardt A, Benaissa L, David J B, Lamard N, Kovacova V, Boudou N, Defas E 2014 *Proceedings of 2014 IEEE International Ultrasonics Symposium (Ius)* Chicago, America, Sept. 3–6, 2014 p773
- [13] Strossner U, Peters A, Mlynek J, Schiller S, Meyn J P, Wallenstein R 1999 *Opt. Lett.* **24** 1602
- [14] Sheem S K, Burns W K, Milton A F 1978 *Opt. Lett.* **3** 76
- [15] Tan Y Q 2014 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [谭永强 2014 博士学位论文(济南: 山东大学)]
- [16] He X K, Zeng L B, Wu Q S, Zhang L Y, Zhu K, Liu Y L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 067081-1
- [17] Schiopu P, Chilibon I, Grosu N, Craciun A 2015 *Proceedings of The 7th International Conference on Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies* Constanta, Romania, Aug. 21–24, 2014 p49
- [18] Lukyanov D, Shevchenko S, Kukaev A, Filippova E, Khivrich M 2015 *Proceedings of 2014 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (Meacs)* Tomsk, Russia, Oct. 16–18, 2014 p389
- [19] Boudin S, Lii K H 1998 *Acta Crystallogr. C* **54** 5
- [20] Xu G, Li J, Guo Y, Han S, Wang J 2010 *Cryst. Res. Technol.* **45** 600
- [21] Yamanouchi K, Kotani K, Odagawa H, Cho Y S 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 3032
- [22] Xu G G 2009 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [徐国纲 2009 博士学位论文(济南: 山东大学)]
- [23] Guo Y J 2013 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [郭永解 2013 博士学位论文(济南: 山东大学)]
- [24] Ren J, Ma Z, He C, Sa R, Li Q, Wu K 2015 *Comp. Mater. Sci.* **106** 1
- [25] Gao Y N, Sun W, Huang W Q, Wu C, Lu G W 2013 *J. Synthetic Crystals* **9** 1767 (in Chinese) [高亚南, 孙为, 黄文奇, 吴冲, 卢贵武 2013 人工晶体学报 **9** 1767]
- [26] Wen B, Shao T J, Melnik R, Kawazoe Y, Tian Y J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 103501
- [27] Zhang W, Chen Q Y, Zeng Z Y, Cai L C 2015 *Chin. Phys. B* **24** 107101
- [28] Li Z L, Cheng X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 046201
- [29] Sang D D, Wang Q L, Hang C, Chen K, Pan Y W 2015 *Chin. Phys. B* **24** 077104
- [30] Peng J H, Zeng Q F, Xie C W, Zhu K J, Tan J H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 236102 (in Chinese) [彭军辉, 曾庆丰, 谢聪伟, 朱开金, 谭俊华 2015 物理学报 **64** 236102]
- [31] Shao T J, Wen B, Melnik R, Yao S, Kawazoe Y, Tian Y J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 083525
- [32] Wang J F, Chen W Z, Jiang Z Y, Zhang X D, Si L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 077102
- [33] Li Q, Huang D H, Cao Q L, Wang F H, Cai L C, Zhang X L, Jing G Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 127102
- [34] Zhai D, Wei Z, Feng Z F, Shao X H, Zhang P 2014 *Acta Phys. Sin.* **20** 206501

- [35] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys-Condens. Mat.* **14** 2717
- [36] Huang W Q, Yang H 2010 *Proceedings of the 7th National Conference on Chinese Functional Materials and Applications* Changsha, China, October 15–18, 2010 p1085
- [37] Zhou G G, Lu G W, Wu C, Huang W Q, Yang H 2012 *Mater. Sci. Techno.* **560** 66
- [38] Qiu B B, Lu G W, Jiao Y Q, Wu C, Zhou G G, Feng C, Hung W Q, Yang H 2011 *J. Alloy. Compd.* **509** 5789
- [39] Guo Y J, Li J, Wang J Y, Han S J, Wang Y Z 2011 *J. Chin. Ceram. Soc.* **39** 1339 (in Chinese) [郭永解, 李静, 王继扬, 韩树娟, 王永政 2011 硅酸盐学报 **39** 1339]
- [40] Ganeshan S 2011 *Ph. D. Dissertation* (Pennsylvania State: The Pennsylvania State University)
- [41] Labéguerie P, Harb M, Baraille I, Rérat M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 1718
- [42] Mohammadou M, Yves N, Bartolomeo C, Ross B, Roberto D 2005 *J. Phys-Condens. Mat.* **17** 535
- [43] Labéguerie P, Pascale F, Mérawa M, Zicovich-Wilson C, Makhouki N, Dovesi R 2005 *Phys. Condens. Mat.* **43** 453

Theoretical study on thermal and acoustic surface wave properties of Ga₃PO₇ crystal at high temperature*

Hao Juan¹⁾ Zhou Guang-Gang^{1)†} Ma Yue¹⁾ Huang Wen-Qi²⁾ Zhang Peng¹⁾ Lu Gui-Wu¹⁾

1) (China University of Petroleum, College of Science, Beijing 102249, China)

2) (Beijing University of Science and Technology Information, College of Science, Beijing 100081, China)

(Received 8 December 2015; revised manuscript received 15 March 2016)

Abstract

The high-temperature piezoelectric crystal Ga₃PO₇ is a versatile functional material widely used in many electromechanical devices. As the Curie temperature of this crystal is as high as 1364 °C, it can break through the current temperature limitations (1200 °C) and then be used in extremely high-temperature condition. However, it is very difficult to explore its properties in such a high-temperature environment. Moreover, the relevant theoretical research has not been reported to date. Aiming at this problem, the density function theory combined with quasi harmonic approximation theory is used to investigate the structural, thermal and surface acoustic wave (SAW) properties of Ga₃PO₇. Firstly, the Gibbs energies of Ga₃PO₇ crystal with different stains are calculated, and the equilibrium structures of Ga₃PO₇ crystal at different temperatures (from 0 °C to 1200 °C) are found according to minimal energy principle. Secondly, based on the result above, we optimize Ga₃PO₇ crystal at different temperatures, and then, the thermal and elastic properties of Ga₃PO₇ crystal within 0–1200 °C are calculated using CASTEP package based on the density functional theory in the generalized gradient approximation. The results show that its lattice constants increase almost linearly as temperature increases while its density decreases. Owing to anisotropy, its lattice constant along the *c* axis increases much more greatly than along the *a* axis. The coefficients of thermal expansion along the *a* and *c* axis are evaluated to be $1.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $3.58 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively, and the volumetric heat capacity is evaluated to be 2.067 J/g·K. These values all agree well with the experimental values. Finally, the elastic constants, bulk modulus and SAW properties of Ga₃PO₇ crystal at different temperatures (from 0 °C to 1200 °C) are calculated. The results show that the bulk modulus can reach 175 GPa, and it changes very little as temperature increases. The fluctuation of elastic constants has slight influences on SAW velocity and the electric-mechanical coupling factor. When the propagation angle is 151°, it possesses the stablest SAW properties and the largest electric-mechanical coupling factor which can reach 0.7%. The comprehensive analyses of the thermal, mechanical and SAW properties show that Y-cut Ga₃PO₇ possesses a greater potential application in high temperature environment.

Keywords: Ga₃PO₇ crystal, density functional theory combined with quasi harmonic approximation, thermal properties, acoustic surface wave

PACS: 31.15.A–, 61.50.–f, 62.30.+d, 65.60.+a

DOI: 10.7498/aps.65.113101

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 51372140), and China University of Petroleum (Beijing) Higher Education Young Elite Teacher Project (Grant No. 2462015YQ0603).

† Corresponding author. E-mail: bjpeuzgg@163.com, 954337726@qq.com