

钙钛矿结构 SnTiO_3 铁电相变的第一性原理研究

叶红军 王大威 姜志军 成晟 魏晓勇

Ferroelectric phase transition of perovskite SnTiO_3 based on the first principles

Ye Hong-Jun Wang Da-Wei Jiang Zhi-Jun Cheng Sheng Wei Xiao-Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 237101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.237101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.237101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单层 SbAs 和 BiSb 的表面修饰调控

Effects of surface regulation on monolayers SbAs and BiSb

物理学报.2016, 65(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217101>

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS_2

物理学报.2016, 65(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127101>

B,N 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

稀土 (La/Ce/Pr/Nd) 掺杂锐钛矿相 TiO_2 磁性及光催化活性的第一性原理研究

First-principle study of the magnetism and photocatalytic activity of RE(La/Ce/Pr/Nd) doping anatase TiO_2

物理学报.2016, 65(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037102>

Cr,Mo,Ni 在 $\gamma\text{-Fe(C)}$ 中的键合性质及对相结构稳定性的影响

The bond characters and phase stability effects of Cr Mo and Ni in bulk $\gamma\text{-Fe(C)}$

物理学报.2016, 65(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037101>

钙钛矿结构 SnTiO_3 铁电相变的第一性原理研究*叶红军¹⁾²⁾ 王大威^{3)†} 姜志军³⁾ 成晟³⁾ 魏晓勇^{1)‡}

1) (西安交通大学, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室暨国际电介质研究中心, 西安 710049)

2) (空军工程大学理学院, 西安 710043)

3) (西安交通大学电子与信息工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2016年7月9日收到; 2016年9月11日收到修改稿)

铁电材料因其自发极化而表现出优异的介电、压电、热电等性能, 可用于电容器、滤波器、传感器、探测器、换能器等多种应用途径. 本文利用有效哈密顿方法和基于密度泛函理论的第一性原理计算对钙钛矿结构 SnTiO_3 进行了研究, 计算获得了 SnTiO_3 的有效哈密顿量系数. 利用这一结果, 通过蒙特卡罗模拟, 预测了 SnTiO_3 的相变温度和参与相变的结构相.

关键词: 有效哈密顿量, 第一性原理计算, 钙钛矿, 蒙特卡罗模拟

PACS: 71.15.Mb, 64.60.De, 77.80.B-, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.65.237101

1 引言

钙钛矿结构的铁电材料是一类重要的功能氧化物, 具有 ABO_3 的化学式, 在立方相的情况下, A 位原子位于一个立方体的顶角上, B 位原子位于体心, 而氧原子构成一个八面体环绕 B 位原子 (如图 1 所示). 这种材料的结构相对比较简单, 便于理论研究, 而且这种材料蕴含着丰富的物理现象和重要的应用前景, 所以关于此类材料的研究非常活跃.

铁电材料存在着自发极化现象, 而且, 自发极化方向会随外电场方向的改变而发生变化. 铁电材料的自发极化与温度有关, 在温度较高时, 自发极化就会消失. 在铁电晶体中, 自发极化现象发生在某一临界温度下, 该温度称为居里温度 (T_C). 到目前为止人们已经发现了一千多种铁电材料, 例如早期的罗息盐、磷酸二氢钾 (KDP), 以及后来得到广泛研究和应用的钙钛矿结构的铁电材料和铁电单晶.

大致说来, 铁电材料的研究可以分为四个阶

段^[1]: 1) 1920—1939年, 发现了两种铁电结构, 即罗息盐 (以磷酸二氢钾, KDP 为代表) 系列和钙钛

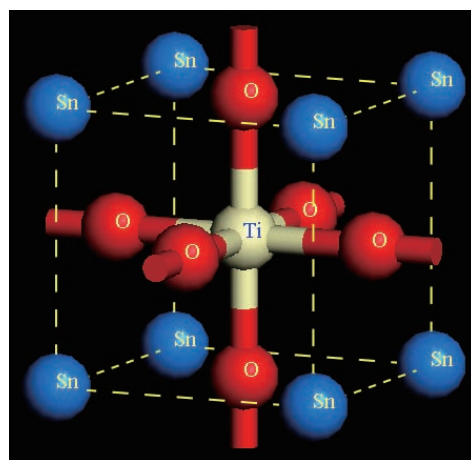


图 1 (网刊彩色) SnTiO_3 的晶体结构. Sn 原子位于图中立方结构的角点上, Ti 原子位于立方的中心, 而 O 原子位于每个面心上, 形成一个氧八面体.

Fig. 1. (color online) Crystal structure of SnTiO_3 . Sn atoms reside on the corners of the cubic structure while Ti atoms at the center. Each face of the cubic structure also has an oxygen atom at the face center, forming an oxygen octahedron.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51390472, 11574246, U1537210)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB654903, 2015CB654602)、国际合作项目 (批准号: 2013DFR50470) 和“111”计划 (批准号: B14040) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dawei.wang@mail.xjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wdy@mail.xjtu.edu.cn

矿结构氧化物(以钛酸钡为代表)系列; 2) 1940—1958年, 铁电唯象理论开始建立, 并趋于成熟; 3) 二十世纪七、八十年代至今, 铁电软模理论出现并投入应用; 4) 近年来, 随着实验设备水平和计算能力的提升, 实验上获得了直接观察体系内局域极化的能力^[2,3], 理论上更重视第一性原理计算.

第一性原理方法在材料科学研究中的应用和取得的成果已广为人知, 然而对于铁电等材料中的特定研究问题, 比如材料在有限温度的性质, 较大尺度下材料的构型(如畴结构等), 有效哈密顿量方法往往更为有效. 这主要是因为需要研究的体系往往远大于原子尺度, 甚至可以达到几十个纳米, 纯粹的第一性原理计算经常需要超长的计算时间; 并且纯粹第一性原理计算得到的结果对应于绝对零度情况, 常常难以与实验结果直接比较. 另一方面, 对于材料动力学性质的研究, 需要我们收集材料中动力学变量随时间演化的信息, 只有使用分子动力学模拟才能实现这一目的.

目前普遍使用的铁电器件都是基于 PbTiO_3 的铁电材料, 由于 Pb 对环境和人类自身的健康都有巨大的危害, 所以无铅压电铁电材料的研究是当前铁电材料研究的热点. 目前在无铅铁电材料的研究中, 无论是基于 $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ 还是基于 BaTiO_3 的材料, 其性能都不能与含 Pb 材料相媲美, 所以急需找到能替代 Pb 基的铁电材料. 由于 Sn 元素和 Pb 属于同族, 而且是 Pb 的上邻, 所以 SnTiO_3 被寄予了很大的希望. 已经有计算表明 SnTiO_3 具有大的极化强度和大的轴比, 其 c/a 与 PbTiO_3 相当^[4,5]. 但由于各种原因, SnTiO_3 块体材料至今未能制备出来, 主要是由于 $+2$ 价的 Sn 很容易变成 $+4$ 价, 而且由于 Sn 原子半径小, 容易进入到 B 位^[6-9], 此外巨大的 c/a 也是一个重要的因素(在本文中, 我们还将讨论这一问题). 然而, 这并不意味着 SnTiO_3 不能被制备和利用. 事实上, 人们在这一方向上做出了很多努力. 例如, 为了让 $+2$ 价的 Sn 稳定地存在于 A 位, 一个办法是在 A 位或 B 位进行各种掺杂, Bennett 等^[10] 通过 B 位的掺杂研究了 $\text{Sn}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$; Xie 等^[6] 通过 A 位掺杂 BaTiO_3 获得了 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{TiO}_3$ 和 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_3$, 而 Suzuki 等^[11] 通过 A 位和 B 位同时掺杂研究了 SnTiO_3 的稳定性. 还有其他的一些方法, 比如做成层状氧化物 $\text{SnO}(\text{SnTiO}_3)_n$ ^[12] 或者做成超晶格 $\text{ATiO}_3/\text{SnTiO}_3$ ^[13], 可以获得钙钛矿结构的 SnTiO_3 .

基于以上考虑, 本文对 SnTiO_3 进行了第一性原理研究, 获得了描述这一材料体系的有效哈密顿量系数, 并进一步使用蒙特卡罗方法(Monte-Carlo, MC)进行研究, 获得了材料的静态性质和与相变有关的信息. 值得指出的是, 目前 SnTiO_3 块体尚未制备, 因而这一研究体现了理论计算在科学研究中的先行性和预测性. 此外, 这一研究也是未来研究 SnTiO_3 外延薄膜和掺杂 SnTiO_3 的其他铁电材料的基础.

2 理论模型和数值模拟方法

2.1 有效哈密顿量模型

很长一段时间以来, 唯象的朗道理论可以描述具有钙钛矿结构氧化物材料的相变等性能, 但与此相关的微观理论直到二十世纪九十年代才建立起来^[14-16]. 这一理论以铁电材料内的局域模(local mode)为基础, 通过研究局域模、应变、偶极子等之间的相互作用来确定不同温度下材料的性质, 特别是材料的构型等.

有效哈密顿量方法的应用过程可以大致分为以下几个步骤^[14-16]. 1) 首先确定铁电、铁磁材料体系内最重要的动力学变量. 确定这些动力学变量往往需要通过实验观察和第一性原理计算. 2) 在上一步的基础上, 利用对称性原理建立依赖于体系内最重要动力学变量的能量函数. 能量函数有两个重要的组成部分, 一个是所谓自能项(由某个动力学变量自己定出), 另一个是各动力学变量之间的耦合项. 3) 能量函数中所需的系数通过第一性原理计算得到. 4) 利用数值方法, 如蒙特卡罗方法和分子动力学方法(molecular dynamics, MD)来研究体系的静态和动态性质. 这一方法在一些方面避免了第一性原理计算的不足之处, 特别是能够处理相对较大的体系在有限温度下的性质.

有效哈密顿量方法的重要基础是分析钙钛矿结构材料内部的最重要的动力学变量, 然后构造由这些动力学变量所决定的能量函数, 从而构造出具有适当参数的有效哈密顿量. 一个好的有效哈密顿量应满足以下条件: 1) 尽量少地依赖于经验或半经验数据; 2) 在有限温度下可以构造出系统精确的配分函数; 3) 有效哈密顿量中的参数可以通过第一性原理计算得到; 4) 仅包括可以系统化地改善或移除的近似. 有效哈密顿量确定之后, 可以通过第一性原理计算出其中的参数, 然后借助这些参数, 通过

分子动力学模拟或蒙特卡罗方法来预测有限温度下复杂体系的性质.

使用有效哈密顿量方法研究复杂系统的性质时, 可以借助必要的近似来忽略对系统影响甚微的因素. 一般说来, 这一方法使用了两个基本近似. 1) 利用立方相的高对称性, 用低阶泰勒展开式表示系统复杂的能量面. 相关实验结果表明, 当铁电材料发生顺电-铁电相变时, 原子只是相对于平衡位置发生了很小的位移 (相对于晶格常数), 导致晶格的微小畸变. 自然地, 可以用原子位置的偏移量作为小量 (相对于晶格常数) 的泰勒展开式表示能量表面. 因为铁电性在本质上是一种非调谐效应, 所以泰勒展开应至少取到四次项. 2) 在固体物理学中, 常常使用晶格振动模式来描述微小的晶格畸变. 众所周知, 如果晶体的原胞中含有 n 个原子, 在每个 k 点就有 $3n$ 个振动模, 由于 BaTiO_3 晶体的原胞中含有 5 个原子, 因此可以很方便地用 15 个振动模式来描述其晶格畸变, 其中包括 3 个声学模式和 12 个光学模式. 铁电相变过程中只产生低能量的晶格畸变, 而且不论是实验数据还是通过第一性原理计算出的声子谱都表明, 通常在 k 空间的 Γ 点频率最低的横光学 (TO) 模和长声学模 (应变) 对低能量声子的态密度有贡献, 其他振动模式几乎不会影响相变过程. 在一些实验中也发现了铁电相变过程伴随着 TO 模的软化和应变的出现. 考虑到这些情况, 引入第二个基本近似: 系统的能量只是软模的振幅以及应变的函数. 引入这一近似后, 只需要 6 个振动模 (每个晶格) 就可以描述晶格的变化, 同时相互作用参数的数目也大大减少.

通过以上的近似, 可以构造出与局域模振幅和应变有关的有效哈密顿量. 钙钛矿结构材料的有效哈密顿量通常分为五个部分 [16]:

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{self}}(\{\mathbf{u}\}) + E^{\text{dpl}}(\{\mathbf{u}\}) + E^{\text{short}}(\{\mathbf{u}\}) + E^{\text{elas}}(\{\eta_l\}) + E^{\text{int}}(\{\mathbf{u}\}, \{\eta_l\}), \quad (1)$$

上式中 E^{self} , E^{dpl} , E^{short} , E^{elas} , E^{int} 分别代表局域模的自能, 偶极子之间的长程相互作用能, 软模之间的近程相互作用能, 弹性势能以及局域模和应变的耦合作用能, 本文的第三部分会做详细介绍. \mathbf{u} 代表了原子位移的情况, 正比于局域极化强度, 主要和能量最小的光学支声子相关, 被称为局域模; η_l 代表了材料内部应变的情况, 这里 l 是 Voigt 符号中的下标, 可以从 1 到 6, 代表应变的不同分量. 在上式中, 使用了 $\{\cdot\}$ 来表示. 所代表的变量

存在于每一个晶胞之上, 而每个晶胞的取值可以不同. 这样一种设置使得有效哈密顿量方法可以描述材料不同的结构变化. 例如, 使用局域模使我们能够比较真实地反映材料中最低能量光学支声子.

值得注意的是, 近年来, 随着有效哈密顿量方法的深入使用, 材料的掺杂、氧八面体的转动和磁自由度等也被加进了有效哈密顿量的描述中来. 与之相关, 合金效应 [17,18], 反铁电形变 (antiferrodistortive deformation, AFD) [19] 和磁偶极子 [20] 作为重要的动力学变量也逐渐可以进行数值模拟. 目前所使用的描述铁电等材料的有效哈密顿量有着非常复杂的形式, 最为集中的体现在对多铁性材料 (如 BiFeO_3) 的描述当中 [20,21],

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{FE}}(\{\mathbf{u}\}, \{\eta_l\}, \{\sigma\}) + E^{\text{AFD-C}}(\{\mathbf{u}\}, \{\omega\}, \{\eta_l\}, \{\sigma\}) + E^{\text{MAG-C}}(\{\mathbf{m}\}, \{\omega\}, \{\eta_l\}, \{\sigma\}). \quad (2)$$

与 (1) 式相比, (2) 式中出现了两个新的动力学变量, 其中 \mathbf{m} 代表单胞内的磁偶极矩, ω 描述体系内氧八面体的转动; 而 σ 用来描述体系的固溶特性, 不是动力学变量. (2) 式中, E^{FE} 包含了局域模、应变和它们相互作用的能量项, 也就是 (1) 式的能量, $E^{\text{AFD-C}}$ 包含了 AFD 相关的能量项, 而 $E^{\text{MAG-C}}$ 则是包含了与磁偶极子相关的能量项. 很明显, 每加入一个新的变量, 都应将其和已有的变量的相互作用项加入.

经过许多年的发展, 有效哈密顿量方法已经逐渐成为了一个研究铁电材料比较成熟的框架, 并且在许多研究方向上 (如铁电材料的相图, 固溶体铁电材料性质等) 取得了成功 [20,22-25]. 有效哈密顿量可以说是研究中一个重要的物理量: 它既是编制 MC 和 MD 程序进行数值模拟的基础, 也直接反映了体系的能量, 可以用来确定体系构型在有限温度下的稳定性等问题. 然而也应看到这一方法应用于复杂体系的研究还是比较复杂的, 这种复杂性也是目前有效哈密顿量方法在复杂钙钛矿结构材料的研究中还未获得大规模应用的原因之一.

2.2 基于有效哈密顿量的数值模拟

在使用有效哈密顿量方法进行的理论研究当中, 材料的物理性质通常需要通过 MC [18,20] 和 MD [26,27] 进行数值模拟得到. 两种方法都是以有效哈密顿量方法为基础, 但研究的主要目标不同.

MC 模拟较多的用于材料的静态性质的获取. 在 MC 模拟过程中会根据体系的能量和温度所决定的几率 (能量可以使用 (1) 式进行计算而得到) 确定体系的构型. 所产生的构型被用于获取体系的各种物理量, 例如体系的平均能量、极化强度、相变温度等. 利用 MC 方法研究铁电体系有不少例子, 诸如 BaTiO₃ 的相变^[14], Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 固溶体的性质随成分的变化^[17-19], BiFeO₃ 的反铁电性随温度的变化等^[28,21], 这些研究是纯粹的第一性原理方法难以做到的.

MD 模拟更多的用来研究体系中的动态性质, 特别是体系在 GHz 到 THz 频率区间的介电响应. MD 方法借助于有效哈密顿量, 利用牛顿方程 (对局域模变量, AFD 变量等)^[26,27] 或 Landau-Lifshitz-Gilbert 方程 (对磁偶极子变量)^[26] 获得对所有动力学变量的微分方程, 通过求解这些微分方程, 可以获得所关心的动力学变量随时间演化的信息. MD 方法也是研究铁电材料的一种常用的方法. 以有效哈密顿量方法为基础的 MD 模拟在研究具有钙钛矿结构的功能氧化物的研究中也获得了有意义的结果. 例如, 利用 MD 对 BaTiO₃ 的介电响应进行了研究, 发现了意料之外的两个共振峰, 并和实验进行了比较研究^[29]. 此外, 还使用 MD 研究了 PZT 中由动力学变量的耦合在 AFD 相变温度下产生的额外的共振峰^[22]; 研究了 PZT 中的 Fermi 共振现象和 BiFeO₃ 中的磁共振^[23,26]; 研究了弛豫铁电体 Ba(Zr,Ti)O₃ 中的 Fano 共振^[27].

3 SnTiO₃ 有效哈密顿量系数的计算

描述 SnTiO₃ 体系能量的总的有效哈密顿量由五项组成^[16],

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{self}}(\{\mathbf{u}\}) + E^{\text{dpl}}(\{\mathbf{u}\}) + E^{\text{short}}(\{\mathbf{u}\}) + E^{\text{elas}}(\{\eta\}) + E^{\text{int}}(\{\mathbf{u}\}, \{\eta\}),$$

E^{self} , E^{dpl} , E^{short} 仅依赖局域模, 各项的具体表达式如下:

$$E^{\text{self}}(\mathbf{u}_i) = \sum_i [\kappa_2 u_i^2 + \alpha u_i^4 + \gamma(u_{ix}^2 u_{iy}^2 + u_{iy}^2 u_{iz}^2 + u_{iz}^2 u_{ix}^2)], \quad (3)$$

$$E^{\text{dpl}}(\{\mathbf{u}\}) = \frac{Z^*2}{\epsilon_\infty} \sum_{i<j} \frac{\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j - 3(\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i)(\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j)}{R_{ij}^3}, \quad (4)$$

$$E^{\text{short}}(\{\mathbf{u}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha\beta} J_{ij,\alpha\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta}, \quad (5)$$

式中, i, j 标识晶体中的原胞; $\alpha, \beta = x, y, z$ 标记方向; E^{elas} 依赖于体系内的应变 (η_l) 描述了体系的弹性能量, 它由两部分组成 ($E^{\text{elas}}(\{\eta_l\}) = E_1^{\text{elas}}(\{\eta_{H,1}\}) + E_H^{\text{elas}}(\{\eta_{H,1}\})$), 分别是均一和非均一应变能量:

$$\begin{aligned} & E_H^{\text{elas}}(\{\eta_{H,1}\}) \\ &= \frac{N}{2} B_{11} (\eta_{H,1}^2 + \eta_{H,2}^2 + \eta_{H,3}^2) \\ &+ N B_{12} (\eta_{H,1} \eta_{H,2} + \eta_{H,2} \eta_{H,3} + \eta_{H,3} \eta_{H,1}) \\ &+ \frac{N}{2} B_{44} (\eta_{H,4}^2 + \eta_{H,5}^2 + \eta_{H,6}^2), \end{aligned} \quad (6)$$

其中 N 是模拟中使用的超胞中原胞的个数.

$$\begin{aligned} E_1^{\text{elas}} &= \sum_i \left\{ \gamma_{11} [v_x(\mathbf{R}_i) - v_x(\mathbf{R}_i \pm \mathbf{x})]^2 \right. \\ &+ \gamma_{12} [v_x(\mathbf{R}_i) - v_x(\mathbf{R}_i \pm \mathbf{x})] \\ &\times [v_y(\mathbf{R}_i) - v_y(\mathbf{R}_i \pm \mathbf{y})] \\ &+ \gamma_{44} [v_x(\mathbf{R}_i) - v_x(\mathbf{R}_i \pm \mathbf{x}) \\ &+ v_y(\mathbf{R}_i) - v_y(\mathbf{R}_i \pm \mathbf{x})]^2 \\ &\left. + \text{上面各项的循环置换项} \right\}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\gamma_{11} = B_{11}/4$, $\gamma_{12} = B_{12}/8$, $\gamma_{44} = B_{44}/8$, 而 $v_\alpha(\mathbf{R}_i)$ 描述位于 \mathbf{R}_i 的原胞沿 α 方向的形变. 最后, E^{int} 描述了体系的应变和局域模相互作用的能量,

$$\begin{aligned} & E^{\text{int}}(\{\mathbf{u}\}, \{\eta\}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{l\alpha\beta} B_{l\alpha\beta} \eta_l(\mathbf{R}_i) u_\alpha(\mathbf{R}_i) u_\beta(\mathbf{R}_i). \end{aligned} \quad (8)$$

计算这些能量表达式所需的最基本的参数总结于表 1 之中.

为求出表 1 所列参数, 使用了开源的 ABINIT 软件包^[30] 进行第一性原理计算. 在计算中使用了局域密度近似^[31] 和投影缀加波方法 (projector-augmented-wave, PAW)^[32]. 在赝势库的选取上我们选取了 GBRV 软件包^[33] 提供的 Ti (3s 3p 4s 3d), Sn (4d 5s 5p) and O (2s 2p) 等原子的赝势, 括号中显示了赝势中处理为价带的电子. 为了计算收敛我们选取了平面波的截止能量为 25 Ha (1 Ha = 27.211 eV), 而精细傅里叶变化的格点的截止能量 (pawcutdg) 选为 50 Ha. 对五个原子的单胞布里渊区的 k 点选为 $6 \times 6 \times 6$ 的 Monkhorst-Pack 格子^[34]. 在需要进行结构优化的地方我们选取 10^{-5} Hartree/Bohr 作为原子力大小停止的标准.

通过第一性原理计算, 我们首先获得了 1) 晶格常数 $a_0 = 7.312$ Bohr, 2) 在四方相 ($P4mm$), SnTiO_3 的轴比 $c/a = 1.14$ ($a = 7.147$ Bohr, $c = 8.152$ Bohr), 3) 自发极化 $P = 0.0231$ e/Bohr² ($= 1.32$ C/m²). 更为重要的是, 利用上述的设置, 我们进行了一系列的计算^[16,35]. 其中包括 1) 计算 SnTiO_3 的内能和极化(局域模)的依赖关系, 以获得 $E^{\text{self}}(\{\mathbf{u}\})$; 2) 计算弹性常数, 以获得 $E^{\text{elas}}(\{\eta\})$; 3) 计算局域模之间的近程相互作用, 以获得 $E^{\text{short}}(\{\mathbf{u}\})$; 4) 计算局域模与应变之间的相

互耦合, 以获得 $E^{\text{int}}(\{\mathbf{u}\}, \{\eta\})$. 通过这些计算最终使我们获得了 SnTiO_3 的有效哈密顿量系数的值(见表 1).

值得指出的是, 与对 BaTiO_3 的计算^[16] 不同的是, 在进行这一计算时是以 A 位原子的移动作为计算的中心点. 因为局域模的计算显示 A 位的移动比较大, A 位位移大概是 B 位位移的两倍(这一结果和 Lebedev 的结果相符^[5], Ye 等^[36] 通过能量计算得到的定性结果也表明了 A 位的 Sn 原子位移要比 B 位的 Ti 原子大).

表 1 SnTiO_3 的有效哈密顿量系数 (原子单位制)
Table 1. Effective Hamiltonian coefficients of SnTiO_3 (atomic units).

原位能量项	$\kappa_2 = 0.0219$	$\alpha = 0.0160$	$\gamma = -0.0107$
近邻作用能量项	$j_1 = -0.001017$	$j_2 = 0.01885$	
	$j_3 = -0.003115$	$j_4 = 0.002732$	$j_5 = -0.001542$
	$j_6 = -0.002054$	$j_7 = -0.001027$	
弹性能项	$B_{11} = 4.647$	$B_{12} = 1.791$	$B_{44} = 5.052$
耦合能项	$B_{1xx} = -0.5434$	$B_{1yy} = 0.02221$	$B_{4yz} = -0.01138$
偶极作用能项	$Z^* = 8.68$ (8.50 ¹)	$\epsilon_\infty = 10.18$	

注: 考虑到和第一性原理计算的比较, 在进行蒙特卡罗模拟时, 使用的波恩有效电荷是 8.50.

为了验证计算的可靠性, 我们也和目前已有的 SnTiO_3 的第一性原理计算结果进行了比对, 确认了我们的计算结果没有大的不同, 例如, 我们采用了 Lebedev 的方法^[5], 进行了计算. 在 c/a 和自发极化的大小上符合得很好.

4 SnTiO_3 铁电相变的数值模拟

利用上述参数, 我们对 SnTiO_3 进行了蒙特卡罗模拟, 计算得到了这一体系的相变过程中包含的结构相和相变的居里温度. 模拟中使用的是一个 $12 \times 12 \times 12$ 的超晶胞 (8640 个原子), 体系的设置满足沿着 x, y, z 轴方向周期性边界条件. 在模拟当中, 我们将系统从高温 2000 K 逐步冷却到 5 K, 并在这一降温过程中通过对不同蒙特卡罗步数上的性质进行统计, 得到给定温度下的静态性质. 在有效哈密顿量方法中, 给定温度下表示静态性质的变量主要是 1) 系统全局平均得到局域模 $\langle \mathbf{u} \rangle$, 2) 系统的应变 η . 这两组变量不但可以确定系统的对称结构, 还能比较精确地确定在相应相下每个原子的

位置, 而这样的信息对使用 ABINIT 等第一性原理软件对体系进行更细致的研究很有意义, 文献^[37] 给出了进行这类研究的一个例子.

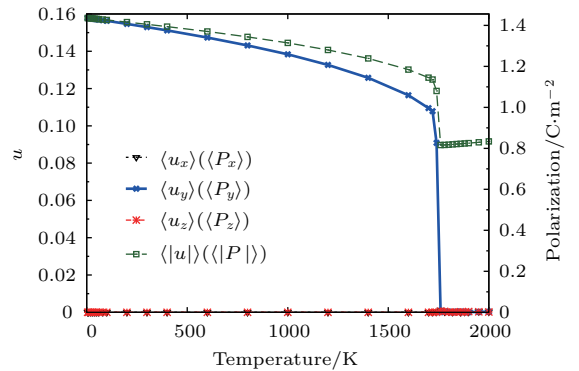


图 2 (网刊彩色) SnTiO_3 的局域模和极化随温度的变化. 图中黑色线 (∇), 蓝色线 (\times), 红色线 ($*$) 分别显示了局域模 u_x, u_y, u_z 分量随温度的变化, 而绿色线 (\square) 显示了局域模的大小随温度的变化.

Fig. 2. (color online) Temperature dependence of local mode and polarization. The black (with ∇), blue (with \times), and red (with $*$) lines represent the dependence of $u_x, u_y,$ and u_z on temperature, respectively, while the green line (with \square) represents the magnitude of the local mode.

对于 SnTiO_3 , 通过蒙特卡罗模拟, 首先得到了图 2 中所显示的 $\langle \mathbf{u} \rangle$ 随温度变化的过程. 可以看到, $\langle u_x \rangle, \langle u_z \rangle$ 在所有温度下的值都接近于零, 这说明在 x, z 方向上, 局域模没有一个特殊的取向, $\langle u_x \rangle, \langle u_z \rangle$ 在每一个晶胞上是任意取向的, 而且它的大小和方向是随时间而剧烈变化的. $\langle u_y \rangle$ 的表现很不一样, 在 $T > 1740$ K 时, $\langle u_y \rangle$ 的值接近于零, 而当温度更低的时候, $\langle u_y \rangle$ 的值出现非零的情况, 而这一变化在 1740 K 左右最为剧烈. $\langle u_y \rangle$ 的这一变化说明, 在从高温到低温的过程中, SnTiO_3 出现了相变, 在相变温度 $T_C = 1740$ K 以下, 系统出现了自发极化. 在极低温下, $\langle u_y \rangle$ 的最终值为 0.158, 而相应的极化为 1.44 C/m^2 , 比 PbTiO_3 和 BaTiO_3 的自发极化都大, 和第一性原理计算得到的结果比较接近 [4,5].

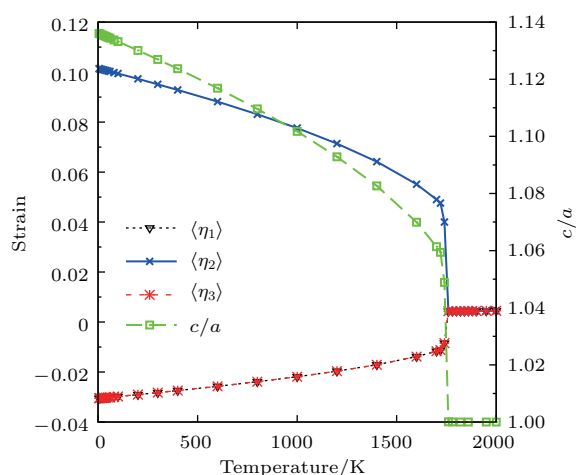


图 3 (网刊彩色) SnTiO_3 的应变和轴比随温度的变化. 图中黑色线 (∇), 蓝色线 (\times), 红色线 ($*$) 分别代表沿 x, y, z 方向的法向应变, 而绿色线 (\square) 代表轴比 c/a .

Fig. 3. (color online) Temperature dependence of the strain and the axial ratio, c/a . The black (with ∇), blue (with \times), and red (with $*$) lines represent the normal strain along x, y , and z , respectively, while the green line (with \square) represents the axial ratio, c/a .

通过模拟我们也得到了另一组数据, 即系统应变和轴比随温度的变化, 结果如图 3 所示. 在 1740 K 以下, 系统处于四方相 ($P4mm$), 在极低温下, 沿着 y 方向的晶格伸长大约 10%, 而在 x, y 平面内的晶格被压缩大约 3%. 通过这一结果, 可以获得低温下的 $c/a \approx 1.13$, 与第一性原理计算结果符合得很好 [4,5,7]. 随着温度升高, 这一系统逐步向立方相过渡, 在温度为 1740 K 时发生相变. 通过计算 SnTiO_3 的容忍因子 [9] 和晶格能 [36], 预言了 SnTiO_3 应该具有稳定的钙钛矿结构, 但是实际上

块体 SnTiO_3 材料一直没有研制成功, 其拥有巨大的轴比 (c/a) 也许是一个重要原因.

通过以上的结果我们可以得到如下结论:

1) SnTiO_3 从低温铁电相到高温顺电相的相变发生在大约 1740 K; 2) 这一相变过程相对简单, 除了高温的立方相之外, 仅有四方相 ($P4mm$) 参与了相变, 作为对比, 在 BaTiO_3 中还有三方相参与相变. 从图 2 和图 3 还可以发现, SnTiO_3 有着很高的相变温度 (1740 K), 比 PbTiO_3 (763 K), BaTiO_3 (313 K), BiFeO_3 (1100 K) 的相变温度都高, 由于 Pb 和 Sn 的相似性, 我们以 PbTiO_3 为例来对 SnTiO_3 的高相变温度做一简单定性的分析. PbTiO_3 和 SnTiO_3 都有很大的 A 位原子位移. 它们的原子位移能量图具有典型的双势阱结构 [36,38]. 如果忽略高次项, 势阱高度 E 与极化 P 的二次方成正比, 这个势阱高度 E 就是材料由铁电到顺电的相变时需要克服的能量. 由统计力学规律, 微观粒子的动能与温度 T 成正比. 所以我们得出这一粗略的规律, 相变温度 T_C 与极化 P 的平方成正比. 由于 Sn 原子比 Pb 原子半径小, 在钙钛矿结构中, 有更大的自由度, 所以 Sn 原子在能量势阱中的位移比 Pb 原子的大, SnTiO_3 极化强度也自然比 PbTiO_3 大, 导致 SnTiO_3 的相变温度比 PbTiO_3 的相变温度高. 如果以 PbTiO_3 的极化强度和居里温度为参照, 结合 SnTiO_3 的理论预测极化强度, 对 SnTiO_3 的相变温度进行估算, 所得到的相变温度与这里通过蒙特卡罗模拟得到的结果接近, 因而本文的结果是合理的.

需要说明的是, 为了简化运算, 我们的计算没有考虑氧八面体的旋转. 这样处理是基于如下的考虑, 在 Parker 等的文章中可以看到, 在没有应变的情况下, 四方相 ($P4mm$) 确实是能量的最低态, 氧八面体转动并未进入这一相 [4,39]. 当加入氧八面体旋转这一新的动力学变量之后, 相变温度 T_C 可能会有所降低. 但是用 $E \propto P^2$ 进行估计, 并和 BiFeO_3 和 PbTiO_3 进行比较, 可以判断相变温度还是应该在 1100 K 之上.

5 结 论

通过第一性原理的计算, 我们获得了 SnTiO_3 的有效哈密顿量系数, 并进一步通过蒙特卡罗模拟, 获得了 SnTiO_3 的相变温度. 结果显示只有一个由立方到四方 ($P4mm$) 的相变. 通过第一性原理

计算求解的有效哈密顿系数在理论上有着重要的意义. 首先, 这些系数有助于人们从微观尺度上理解钙钛矿结构材料的系统总能、电子结构等物理性质, 分析这些参数可以从本质上了解一个复杂体系内部的各种相互作用, 了解这个系统的运行方式. 进一步地, 利用这些系数进行分子动力学模拟或蒙特卡罗模拟可以预测有限温度下系统的宏观性质(相变温度、相变潜热等). Zhong 等^[16]进行过类似的相关工作, 他们通过第一性原理计算得到有效哈密顿量系数, 并进行了蒙特卡罗模拟, 给出了与实验结果符合良好的 BaTiO₃ 材料的铁电相图. 前人的工作和本文得到的关于 SnTiO₃ 的物理性质说明, 结合第一性原理计算和有效哈密顿量方法, 可以在独立于实验的情况下, 通过理论计算预测一种材料的性质, 这种方法不仅可以用来研究现有材料的性质, 还可以从理论上设计、合成全新的材料.

在这一研究工作当中, L. Bellaiche 教授给予了诸多指导, 谨此致谢.

参考文献

- [1] Zhong W L 2000 *Ferroelectric Physics* (Beijing: Science Press) p8 (in Chinese) [钟维烈 2000 铁电体物理学 (北京: 科学出版社) 第 8 页]
- [2] Jia C L, Nagarajan V, He J Q, Houben L, Zhao T, Ramesh T R, Urban K, Waser R 2007 *Nat. Mater.* **6** 64
- [3] Jia C L, Urban K W, Alexe M, Hesse D, Vrejoiu I 2011 *Science* **331** 1420
- [4] Uratani Y, Shishidou T, Oguchi T 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7735
- [5] Lebedev A I 2009 *Phys. Solid State* **51** 362
- [6] Xie Y, Yin S, Hashimoto T 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 4834
- [7] Matar S F, Baraille I, Subramanian M A 2009 *Chem. Phys.* **355** 43
- [8] Armiento R, Kozinsky B, Fornari M, Ceder G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 014103
- [9] Fix T, Sahonta S L, Garcia V, MacManus-Driscoll J L, Blamire M G 2011 *Cryst. Growth Des.* **11** 1422
- [10] Bennett J W, Grinberg I, Davies P K, Rappe A M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144112
- [11] Suzuki S, Honda A, Iwaji N, Higai S, Ando A, Takagi H, Kasatani H, Deguchi K 2012 *Phys. Rev. B* **86** 060102(R)
- [12] Zhang R Z, Wang D W, Zhu X H, Ye H J, Wei X Y, Xu Z 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 174101
- [13] Zhang R Z, Wang D W, Li F, Ye H J, Wei X Y, Xu Z 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 062905
- [14] Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1861
- [15] King-Smith R 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5828
- [16] Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 6301
- [17] Bellaiche L, Vanderbilt D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7877
- [18] Bellaiche L, Garcia A, Vanderbilt D 2002 *Ferroelectrics* **41** 266
- [19] Kornev I, Bellaiche L, Janolin P, Dkhil B, Suard E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 157601
- [20] Kornev I, Lisenkov S, Haumont R, Dkhil B, Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 227602
- [21] Albrecht D, Lisenkov S, Ren W, Rahmedov D, Kornev I A, Bellaiche L 2010 *Phys. Rev. B* **81** 140401
- [22] Wang D W, Weerasinghe J, Bellaiche L, Hlinka J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 020301(R)
- [23] Wang D W, Weerasinghe J, Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 067203
- [24] Wu Z Q, Huang N D, Liu Z R, Wu J, Duan W H, Gu B L, Zhang X W 2004 *Phys. Rev. B* **70** 104108
- [25] Lisenkov S, Rahmedov D, Bellaiche L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 047204
- [26] Wang D W, Buixaderas E, Weerasinghe J, Wang H, Bellaiche L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 175502
- [27] Wang D W, Hlinka J, Bokov A A, Ye Z G, Ondrejovic P, Petzelt J, Bellaiche L 2014 *Nat. Commun.* **5** 5100
- [28] Prosandeev S, Wang D W, Ren W, Bellaiche L 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 234
- [29] Ponomareva I, Bellaiche L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 197602
- [30] Gonze X, Beuken J M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez P, Raty J Y, Allan D C 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [31] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [32] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [33] Garrity K F, Bennett J W, Rabe K M, Vanderbilt D 2014 *Comput. Mater. Sci.* **81** 446
- [34] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [35] Nishimatsu T, Iwamoto M, Kawazoe Y, Waghmare U V 2010 *Phys. Rev. B* **82** 134106
- [36] Ye H J, Zhang R Z, Wang D W, Cui Y, Wei J, Wang C L, Xu Z, Qu S B, Wei X Y 2013 *Int. J. Mod. Phys. B* **27** 1350144
- [37] Jiang Z J, Xu B, Li F, Wang D W, Jia C L 2015 *Phys. Rev. B* **91** 014105
- [38] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [39] Parker W D, Rondinelli J M, Nakhmanson S M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 245126

Ferroelectric phase transition of perovskite SnTiO_3 based on the first principles*

Ye Hong-Jun¹⁾²⁾ Wang Da-Wei^{3)†} Jiang Zhi-Jun³⁾ Cheng Sheng³⁾ Wei Xiao-Yong^{1)‡}

1) (Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education and International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (College of Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710043, China)

3) (State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 9 July 2016; revised manuscript received 11 September 2016)

Abstract

Due to their spontaneous polarizations, ferroelectric materials have excellent dielectric, piezoelectric, pyroelectric properties, which enable them to be employed in many applications, such as capacitors, filters, sensors, detectors, and transducers, etc. In this paper, we use a first-principles-based effective Hamiltonian method to investigate perovskite SnTiO_3 , obtain essential coefficients for the effective Hamiltonian via *ab initio* computations, which are used in subsequent Monte-Carlo simulations to predict the phase transition temperature of SnTiO_3 , and different structural phases involved in such phase transition.

Keywords: effective Hamiltonian, *ab initio*, perovskite, Monte-Carlo

PACS: 71.15.Mb, 64.60.De, 77.80.B-, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.65.237101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51390472, 11574246, U1537210), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2015CB654903, 2015CB654602), the International Collaboration Program, China (Grant No. 2013DFR50470), and the "111" Project, China (Grant No. B14040).

† Corresponding author. E-mail: dawei.wang@mail.xjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wdy@mail.xjtu.edu.cn