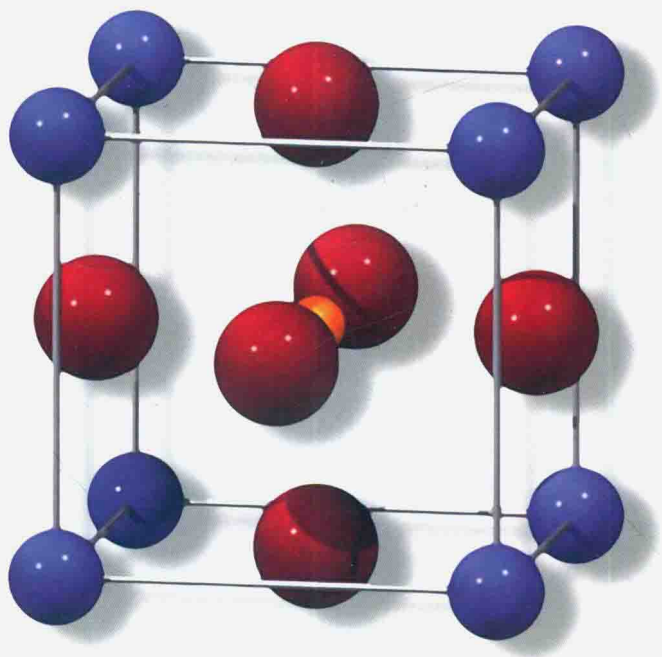




ABO₃型钙钛矿的相变机理、 表面稳定性和电子结构的理论研究

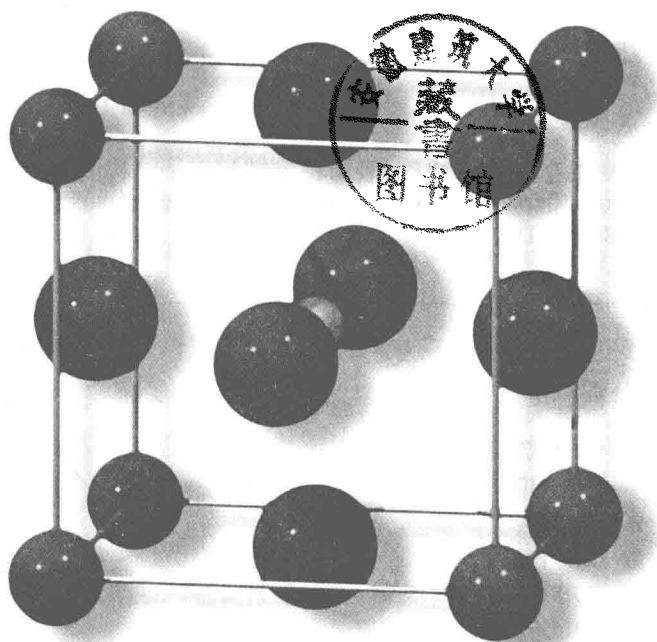
谢 颖◇著





ABO₃型钙钛矿的相变机理、 表面稳定性和电子结构的理论研究

谢 颖◇著



图书在版编目(CIP)数据

ABO₃ 型钙钛矿的相变机理、表面稳定性和电子结构的理论研究 / 谢颖著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2015. 3
ISBN 978-7-81129-856-7

I. ①A… II. ①谢… III. ①钙钛矿-晶体结构-研究 IV. ①P578.4②O76

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 297802 号

ABO₃ 型钙钛矿的相变机理、表面稳定性和电子结构的理论研究
ABO₃XING GAITAIKUANG DE XIANGBIAN JILI、BIAOMIAN WENDINGXING HE
DIANZI JIEGOU DE LILUN YANJIU
谢 颖 著

责任编辑 肖嘉慧
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720 × 1000 1/16
印 张 16.75
字 数 226 千
版 次 2015 年 3 月第 1 版
印 次 2015 年 3 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-81129-856-7
定 价 48.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

本书采用密度泛函平面波赝势的方法对六种典型的 ABO_3 型钙钛矿的晶格动力学、能带结构和原子位移势能面进行了系统的研究。结果表明, ABO_3 型钙钛矿材料的相变本质与 $A-O$ 和 $B-O$ 离子对的相互作用密切相关。 $A-O$ 离子对之间的长程特性对 R_{25} 反铁畸变软模负责, 而 $B-O$ 离子对之间的库仑作用则对 Γ_{15} 铁电软模负责。 $SrTiO_3$ 中 $Sr-O$ 离子对之间的库仑作用使其产生反铁畸变相变, 而 $Ti-O$ 离子对之间的排斥作用是其不存在铁电软模的原因。 $BaTiO_3$ 中 $Ba-O$ 和 $Ti-O$ 离子对之间的相互作用刚好与 $SrTiO_3$ 相反, 这使 $BaTiO_3$ 存在铁电不稳定性而不存在反铁畸变不稳定性。 $PbTiO_3$ 中 $Pb-O$ 之间的共价性抑止了 Ti 原子的位移对铁电软模的贡献, 并使铁电不稳定性增强。

当 B 位离子从 Ti 向 Zr 转变以后, $B-O$ 离子对之间的相互作用转变为强排斥作用。这种变化不仅使体系的晶格体积明显增加而且抑止了 Zr 离子的位移对各不稳定声子的贡献。 $BaZrO_3$ 中 $Ba-O$ 和 $Zr-O$ 离子对之间均为排斥作用, 因此其立方相是稳定的基态, 它并不存在低温铁电相变。与 $SrTiO_3$ 相比, $Sr-O$ 离子对之间库仑作用的增强使 $SrZrO_3$ 的 R_{25} 软模的不稳定性增强。 $PbZrO_3$ 中 $Pb-O$ 离子对的长程作用最强, 这使反铁畸变和铁电不稳定性可以共存。计算结果与实验观测结果一致。能带和原子位移势能面的计算结果进一步证实了上述结论。

$SrTiO_3$ 和 $BaTiO_3$ 的 Γ_{15} 声子随晶格体积减小呈现出相似的变化趋势, 并且它们中的 $Ti-O$ 离子对之间的排斥作用都得到明显的增强,

这使两者的铁电不稳定性消失。通过对原子间力常数的分析,可以发现 Ba 和 Sr 的离子半径对 A - O 之间不同性质的相互作用至关重要。同时,由于 Sr 比 Ba 的离子半径小,因此 SrTiO_3 的晶格常数可以显著减小,这使其立方相不存在铁电不稳定性。晶格体积和取代效应使得两者的相变完全不同。

不同晶相下振动模式的计算结果表明:钛酸铅不存在其他低温相变,而钛酸钡则存在四方 - 正交和正交 - 三方铁电相变。最低频振模随四方应变的变化关系表明,软模的频率随着四方应变的增大而增大,在临界点两种材料的不稳定软模转变为稳定的振模。钛酸铅较大的四方应变(约 6%)使其四方相很稳定,而钛酸钡较小的四方应变(约 1%)是其能够发生低温铁电相变的一个重要原因。能带和原子位移势能面的计算结果证实 Pb - O 之间的共价性对 PbTiO_3 较大的四方应变负责。

由于表面配位数的降低, BaTiO_3 (110) 表面产生了明显的原子弛豫和电荷重新分布现象。根据电荷重分布的结果,可以发现计量比和非计量比表面都满足极性补偿条件,但是它们表面极性的补偿机理明显不同。对于 BaTiO (110) 和 O_2 (110) 计量比表面,它们的表面电子结构相对于体相发生了显著的变化。在 BaTiO (110) 终结面中,费米能级经过导带的底部,这导致了明显的表面态填充。在 O_2 (110) 终结面中,表面形成过氧基团,体系仍保持绝缘特性。计量比表面剧烈的电子结构变化使它们的表面原子弛豫和表面能比非计量比表面大。对于 TiO (110)、 Ba (110) 和 O (110) 非计量比表面,它们的电子结构与体相接近,没有发现表面态的填充,体系仍保持绝缘特性。此外,表面 Grand 势 (SGP) 的计算结果表明四种不同的 (110) 表面构型可以稳定存在,并且 BaTiO (110) 终结面只能在贫氧条件下的一个小区域内存在。

通过比较不同取向表面的 SGP,可以发现 TiO (110) 和 Ba (110) 非计量比表面可以与稳定的 (100) 表面共存。 BaO_2 (111) 和 O (111) 非计量比表面与稳定的 (100) 表面存在竞争。由于 Sr 和 Ba 的价电子构

型非常接近,因此 SrTiO_3 和 BaTiO_3 的(110)表面具有非常类似的原子弛豫、电荷分布、成键方式以及表面稳定性区间。 PbTiO_3 中 $\text{Pb}-\text{O}$ 之间的共价性使其(110)表面的原子弛豫和电子结构均发生了明显的变化,并最终使 PbTiO_3 (110)表面的稳定性区域消失。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 本研究的研究背景、目的和意义	1
1.2 ABO_3 型钙钛矿的结构和性质	3
1.3 国内外研究现状	8
1.4 本研究的来源及主要研究内容	18
第 2 章 密度泛函理论及晶格动力学基础	20
2.1 密度泛函理论基础	20
2.2 交换相关能量泛函	27
2.3 软模理论及密度泛函微扰理论	30
2.4 计算方案及技术路线	36
第 3 章 ABO_3 型钙钛矿晶格动力学与铁电相变的关系 ...	40
3.1 计算参数的选择及测试	40
3.2 $ATiO_3$ 型钙钛矿的晶格动力学	48
3.3 $AZrO_3$ 型钙钛矿的晶格动力学	62
3.4 本章小结	71
第 4 章 ABO_3 型钙钛矿的电子结构对原子位移势能 曲线的影响	73
4.1 $ATiO_3$ 型钙钛矿的电子结构	73

4.2	ATiO_3 型钙钛矿的软模位移势能曲线	82
4.3	AZrO_3 型钙钛矿的电子结构	90
4.4	AZrO_3 型钙钛矿的原子位移势能曲线	97
4.5	本章小结	100
第5章	晶格畸变对 ATiO_3型钙钛矿振动性质的影响 ...	102
5.1	体积效应对 BaTiO_3 振动性质和铁电相变的影响	103
5.2	体积效应对 SrTiO_3 振动性质和相变行为的影响	110
5.3	四方应变对 BaTiO_3 和 PbTiO_3 振动性质的影响	119
5.4	ABO_3 型钙钛矿材料相变行为的规律性	125
5.5	本章小结	128
第6章	ATiO_3型钙钛矿极化表面的结构和稳定性	130
6.1	$\text{BaTiO}_3(110)$ 极化表面的表面结构和稳定性	132
6.2	$\text{BaTiO}_3(111)$ 极化表面的表面结构和稳定性	163
6.3	表面取向变化对 BaTiO_3 表面稳定性的影响	173
6.4	A 位原子变化对 (110) 表面电子结构和稳定性的影响 ...	178
6.5	本章小结	184
结 论		186
附 录		189
附录 1	国际单位制(SI)	191
附录 2	一些物理和化学的基本常数	193
附录 3	常用的换算因数	195
附录 4	230 种晶体学空间群的记号	198
附录 5	化学上重要点群的特征标表	202
附录 6	元素周期表	216

附录7 各元素的晶体半径和离子半径.....	218
参考文献.....	237
后 记	254

第 1 章 概述

钙钛矿是碱性岩中的副产物,同时也是地球上含量最丰富的矿物。钙钛矿首先由 A. Von Perovski 发现于俄罗斯乌拉尔山的变质岩中,故人们将其命名为钙钛矿(perovskite)。典型的钙钛矿化合物一般用通式 ABO_3 表示。钙钛矿具有独特的介电、压电、铁电以及热释电性能,这使它在诸多领域获得了非常广泛的应用。例如,人们利用钙钛矿的高介电常数将其作为电容器;利用其压电效应将其用于驱动器和换能器上;利用其独特的电滞回线所呈现的两种稳定状态制作记忆元件。此外,在工业需求快速增长以及新的物理现象的驱动下,钙钛矿材料的应用更是获得了飞速的拓展。因此,深入地研究钙钛矿材料的结构、各种相关的物理化学性质以及结构和性能的关系,不但有助于人们开发利用这类材料,而且将为今后的各类应用奠定坚实的基础。

1.1 本研究的研究背景、目的和意义

ABO_3 型钙钛矿材料从发现到现在已经经历了大半个世纪,但是人们从未间断对它的研究和探索。在 20 世纪 80 年代以前,人们主要以纯相的钙钛矿体系为研究对象。然而在实际应用中,人们发现纯相钙钛矿材料某些方面的性能往往不尽如人意。为了改善这类材料的性能,人们展开了广泛的研究,其中,掺杂改性是一种非常有效的方法。从 20 世纪 80 年代开始,人们对不同的钙钛矿体系的掺杂改性进行了广泛的研究和探索,并取得了许多进展。但是,改性的方法仍然

存在一些问题:虽然掺杂体系在某些方面的性能取得了较为明显的改善,但是材料的总体性能往往难以达到纯相材料的水平。进入 20 世纪 90 年代以后,人们开始注重从材料的性能提高的角度设计改性方案。但是由于人们对钙钛矿材料本质(铁电性本源、相变驱动力、价键组成等)的认识比较缺乏,因此对材料改性的指导原则的认识仍比较模糊。另外,制备工艺、原材料、处理条件等的差异往往也导致了材料性能波动大、随意性强。因此,要实现根据性能进行材料设计这一目标,有两个基本问题急需解决。

(1) 寻求合适的方法以精确地描述钙钛矿材料的微观性质。虽然 Slater 在 1950 年曾指出钛酸钡的结构是如此简单,以至于完全地理解它的铁电性质的本源是非常有希望的。^[1]然而这个目标在实现过程中却碰到重重困难:在早期人们一致认为钛酸钡是标准的位移型铁电体,但是随后的研究指出钛酸钡具有有序无序特征^[2],而最近的研究则表明钛酸钡的相变兼具位移型和有序无序型特征^[3]。此外,除了铁电相变的本质和铁电性起源这两个基本问题以外,在钙钛矿材料的相关研究中还存在着许多需要解决的基本问题,比如,钙钛矿铁电相变的驱动力、相变的特征、A 位和 B 位离子变化对体系铁电相变的影响关系等。

(2) 由于制备条件、制备工艺对材料的性能起着关键作用,因此要从本质上理解材料结构和性能的关系,一方面要将各种随机的、次要的因素抛开,并将本质性的东西提取出来以构建合理的模型,直接研究材料间结构的差别对性能的影响关系;另一方面,在实际应用中,往往又不能忽略外部环境的影响,因此要引入合适的方法描述外界因素变化对材料结构和性能的影响,例如,我们可以将环境的影响采用化学势进行表达。这两个方面实际上是矛盾统一的。

因此,采用合适的理论方法对上述问题进行系统的研究,将为这类材料的研究和应用提供坚实的理论依据,这对根据材料的结构和性质进行材料设计具有重要的理论意义。

1.2 ABO_3 型钙钛矿的结构和性质

1.2.1 ABO_3 型钙钛矿的结构

图 1-1 为简立方晶格($Pm\bar{3}m$)钙钛矿的原型相。

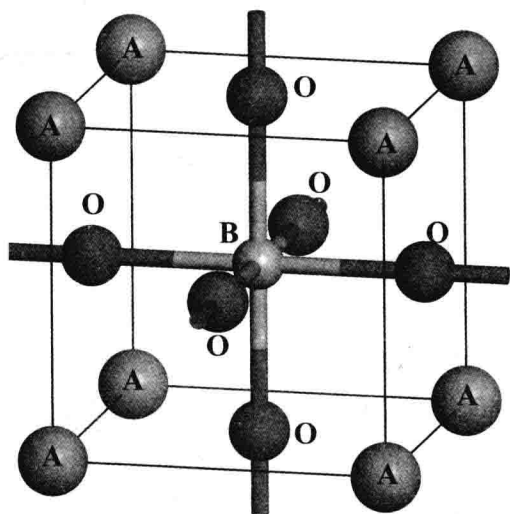


图 1-1 ABO_3 型钙钛矿的原型相

体系中 A 位离子的氧化数可以是 +1、+2、+3, 而 B 位离子的氧化数可以为 +5、+4、+3, O 离子为 -2。每个 Bravais 晶格具有 5 个原子, 其中半径较大的 A 位离子一般占据晶格的顶角位置, 体心则由半径较小的 B 位离子占据, 晶胞的 6 个面心位置由 O 离子占据。这些 O 离子与中心 B 位离子形成 BO_6 八面体。整个晶体也可看成由 BO_6 八面体共顶点连接而成, 各八面体之间的空隙位置由 A 位离子占据。A、B 离子与 O 离子的配位数分别为 12 和 6。

一般而言, 要组成 ABO_3 型钙钛矿结构, A、B、O 离子的半径应满足

紧密堆积原则:

$$R_A + R_B = 1.414t \times (R_B + R_O) \quad (1-1)$$

式中, R_A 、 R_B 和 R_O 分别为 A、B 和 O 离子的半径, t 为容忍因子。一般情况下, t 介于 0.86 ~ 1.03 之间时, 体系为钙钛矿结构。当 $t = 1$ 时, 体系为理想钙钛矿结构。

ABO₃ 型钙钛矿的高温相为立方相, 整个晶体无自发极化, 属于顺电相。钙钛矿的各个铁电相都可认为是由顺电相演变而来的, 故常将顺电相称为原型相。随着温度降低, 钙钛矿材料的对称性将发生破缺, 产生自发极化。自发极化的产生与正氧八面体的畸变度有密切联系。正氧八面体具有 3 个四重轴、4 个三重轴和 6 个二重轴, 钙钛矿铁电体的自发极化往来源于 B 位离子偏离八面体中心的运动。沿着上述三个高对称性方向之一, B 位离子偏离中心可导致不同方向的自发极化的产生。例如, 被誉为“电子陶瓷工业支柱”的钛酸钡是最早发现的一种钙钛矿型铁电体, 其在 120 °C 以上为顺电相, 空间群为 $Pm\bar{3}m$; 在 120 °C 发生顺电 - 铁电相变进入铁电四方相, 空间群为 $P4mm$, 自发极化沿四重轴; 在 5 °C 发生铁电 - 铁电相变进入正交相, 空间群变为 $Amm2$, 自发极化沿二重轴; 在 -90 °C 发生另一铁电 - 铁电相变进入稳定的三方相, 空间群变为 $R3m$, 自发极化沿三重轴。^[4] 特别地, 钛酸钡在四方相、正交相和三方相中, 自发极化的主要来源分别是 Ti 离子偏离中心沿四重轴、二重轴和三重轴的位移。

此外, 由于 A 位和 B 位离子的差异, 钙钛矿铁电体在室温下的稳定相各不相同, 而且并不是所有的 ABO₃ 型钙钛矿铁电体都存在多个铁电相变。例如, PbTiO₃ 只存在立方 - 四方顺电 - 铁电相变, 相变的居里温度为 766 K^[5]; SrTiO₃ 在室温下的稳定相为立方相, 当温度降低到 110 K 时才发生顺电 - 铁电相变进入四方相^[6]。由此可见, A 位和 B 位离子的变化将影响钙钛矿铁电体的结构和性质产生显著的差异, 最终使钙钛矿铁电体相变行为呈现多样性。

1.2.2 ABO₃型钙钛矿材料的性质

1.2.2.1 钙钛矿的电学性能

按照电性能进行划分,固体材料可分为绝缘体、半导体、导体和超导体。钙钛矿材料大多属于绝缘体,但在外电场的作用下,晶体内部可以出现电极化现象,因此它们也是介电体。介电体的电极化效应的大小可用材料两端积蓄的电荷密度与外加电场强度之比(介电常数)来表示。不同的钙钛矿材料储存电荷的能力是不同的,因此其介电常数也就存在着较大的差异。例如,室温下钛酸钡的介电常数高达1 400^[7],而钛酸铅的介电常数仅为142^[8]。同时,介电常数随温度的变化也各不相同,钛酸钡在居里温度附近介电常数高达6 000 ~ 10 000,而钛酸镁的介电常数基本不随温度的变化而变化。

1880年,法国人居里兄弟发现了“压电效应”。所谓的压电性是指某些介质在受到机械压力时,会产生压缩或伸长等形状变化,从而使介质表面带电,这就是正压电效应。反之,施加激励电场,介质将产生机械变形,这种特性则称为逆压电效应。晶体按其对称性可划分为32个晶体学点群,其中无对称中心的21个点群中有20个点群具有压电性。1947年,Roberts在BaTiO₃陶瓷上加上高压发现其具有压电性。^[9]其后,德国、日本、美国等国家开始对钛酸盐钙钛矿进行广泛的研究,发现钛酸钡的压电性随温度和时间变化比水晶大,但比酒石酸钾钠弱。^[10]为了进一步改善钛酸钡的性能,人们进行了一系列的掺杂改性研究。尽管钛酸钡的压电性在工程上有着广泛的应用,但是由于其居里温度低、工作温度范围窄等原因,逐步被后来发现的钛酸铅和锆酸铅所取代。随着电子技术向高频和超高频领域发展,人们对锆酸铅进行了广泛的掺杂改性研究,并发展了大量的三元系和四元系固溶体,得到了一系列能够满足各种需求的功能陶瓷。^[11]目前人们正在着手寻找一种无污染(非铅系)、具有优良压电性能的钙钛矿功能材

料。而钛酸铋以其低介电损耗、居里温度高等特点有望成为新一代具有压电性的“绿色”功能材料。^[12]

热释电性是指由于温度变化而引起晶体表面产生荷电的性质。热释电效应是由于晶体受热膨胀使正负离子产生相对位移而引起的,与压电效应相类似。在人们发现的 20 个具有压电性的晶体学点群中,仅有 10 个点群可以产生热释电性。钛酸钡是最早发现具有热释电性的钙钛矿材料,随后人们又陆续发现了其他具有热释电性的钙钛矿材料,如钛酸铅、改性钛酸铅等。

钙钛矿铁电体除了具有上述特性以外,还具有独特的铁电性。所谓的铁电性是指晶体中永久的自发极化强度的方向可因外部电场的变化而变化。另外,钙钛矿材料在温度低于某一个临界温度时可能呈现出半导体导电状态,当温度超过这一临界值时,电阻率突然增加 $10^3 \sim 10^4$ 倍使其成为绝缘体,这种效应称为正温度系数效应。

1.2.2.2 钙钛矿的光学性能

钙钛矿材料具有特殊的光学性能,由于其在光催化领域具有潜在的应用,近年来人们围绕其功能化展开了研究,并取得了一些重要进展。^[13,14] 对于组成为 $A_2O[TiO_2]$ ($A = Li, Na, K, Cs$) 的层状结构钛酸盐,它们由带负电的二维层状氧化物结构和层间碱金属阳离子构成,具有半导体特性。对钙钛矿材料的光催化性能进行研究是近年来才展开的,目前主要以碱土金属钛酸盐类为主。光催化的机理一般认为:当光波能量大于钙钛矿材料的禁带宽度时,材料吸收光能产生较高能量的电子和空穴,电子和空穴与水及溶解氧作用,产生高化学活性的自由基。^[10] 这些自由基与反应物相互作用,最终导致光催化作用的实现。^[10]

在某些波长光的照射下,钙钛矿材料的颜色还可能会发生可逆变化,这种性质称为光致变色性。一般而言,具有高介电常数的钛酸盐,如在钛酸钡、钛酸锶等中掺入少量的 Fe^{3+} 、 V^{5+} 和 Sb^{5+} 离子将导致光致变色性质的产生。^[15] 光致变色现象本质上是由物质在两个不同吸

收谱的能态间的可逆变化所导致的。例如在 SrTiO_3 中, Sr^{2+} 和 O^{2-} 一起呈现面心立方密堆积排列, Ti^{4+} 填充在八面体空隙。从离子半径考虑, 过渡金属离子一般是取代 Ti^{4+} 进入晶格位置, 为了满足电中性要求, 晶体可能要产生氧空位, 从而使掺入的离子具有不同的晶格配位环境。在少量掺杂的晶体中, 由于存在两种空穴俘获中心, 并且这两种中心通常都能稳定存在, 因此当入射光子能量大于材料禁带宽度时, 体系将产生光生电子和光生空穴, 两种不同的中心分别俘获光生电子和光生空穴, 使晶体的吸收光谱发生变化, 从而导致变色效应。

钙钛矿材料还存在着光折变效应。例如, 在光场作用时, 钛酸钡中激发起载流子, 载流子在物质内运动, 形成空间电荷分布, 进而形成空间电场。所形成的空间电场再作用到钛酸钡上, 产生普克尔效应(一级电光效应), 从而使物质折射率发生变化。此外某些过渡金属钛酸盐, 如钛酸钴、钛酸镍等由于自身具有独特的结构而显示出一定的颜色, 因此可用于涂层材料和调色剂。通常这类颜料的化学惰性大, 能耐绝大多数的酸类和碱类; 抗氧化性能和抗还原性能很强; 耐光性良好, 长期日晒暴露也不会褪色或变色; 耐候性非常好。

1.2.2.3 钙钛矿的化学性能

长期以来, 以贵金属为主要活性组分的催化剂被认为是最有效的催化剂, 但由于贵金属资源的紧缺、价格昂贵、具有不可再生性; 而且催化剂粒子容易在高温烧结时挥发, 这使贵金属催化剂在热稳定性方面并不占据优势。人们一直在寻找具有高净化效率且不含贵金属的催化剂。钙钛矿型氧化物具有较低的价格和灵活多变的组成, 其催化性能在一定程度上可进行调节, 因而受到了人们的广泛关注。目前, 一般认为钙钛矿材料的催化氧化机理为: A 离子不直接参与催化作用, 本质上仅起到调整 B-O 键的作用。在催化剂中氧化的活性位在 B 位离子上, 在高温作用下, B 位离子被还原成低价态离子, 等量的晶格氧相应地放出, 形成足够的氧化活性, 从而达到催化氧化的作用。

采用钙钛矿材料取代传统的贵金属催化剂有一定的优势, 这主要

归因于钙钛矿氧化物优良的化学特性,如下所述。

(1) 几乎所有的稳定元素都可以进入 ABO₃ 晶格,形成钙钛矿结构。

(2) 处于 A 位和 B 位的阳离子可以被部分取代。

(3) 氧化数和晶格空位可以在较大的范围内变化和控制。

(4) 缺陷氧和过量氧稳定了不寻常价态离子,能够起到稳定作用。

(5) 少量的贵金属的加入可以提高催化活性。

由于钙钛矿材料具有独特的电学、光学和催化性能,因此这类材料在诸多领域都获得了很广泛的应用。

1.3 国内外研究现状

1.3.1 钙钛矿材料铁电相变的国内外研究现状

迄今,对于铁电体的研究大体经历了四个阶段。^[16] 第一阶段是 1920 ~ 1939 年,在这个阶段发现了两种铁电体结构,即罗息盐和 KH₂-PO₄ 系列。第二个阶段是 1940 ~ 1958 年,铁电唯象理论建立(宏观理论)。这个阶段主要采用热力学的方法对铁电相变进行描述,通过选择系统的特征函数并假定其对自发极化的依赖关系,寻找使特征函数取极小值的极化和相应的温度。极化为零的温度即为相变温度。第三个阶段是 1959 年到 20 世纪 70 年代,这是铁电软模理论(微观理论)出现和基本完善的时期,称为软模阶段。该理论认为,铁电相变应该在晶格动力学的范围内加以研究,具体来说,自发极化的出现与布里渊区中心某个光学横模(transverse mode, TO)的软化(振动频率降低)有关。软模理论的重要意义在于揭示了铁电相变的共性,并且指出了铁电相变是结构相变的一种特殊情况。第四个阶段是 20 世纪 80 年代至今,主要研究各种非均匀系统。