

锆钛酸铅光学声子的虚晶近似研究*

刘平 徐文兰 陆卫

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家实验室, 上海, 200083)

摘要 在虚晶近似框架上用刚性离子模型计算了铁电固溶体 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.25 \sim 0.40$) 布里渊区 Γ 点的声子振动频率. 结果显示, 随着 Zr 组份 x 的增加, 光学横模向低频方向移动, 与已有的 Raman 实验相符.
关键词 PZT, 刚性离子模型, 虚晶近似.

INVESTIGATION OF OPTICAL PHONONS FOR $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ WITH THE VIRTUAL CRYSTAL APPROXIMATION*

LIU Ping XU Wen-Lan LU Wei

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract The phonon vibration frequencies of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.25 \sim 0.40$) at Γ point in the Brillouin zone were calculated by using the rigid-ion model in the frame of the virtual crystal approximation. The results show that the transverse optical phonon frequencies of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ shift toward the lower frequency with increasing composition x of Zr, which is in accordance with the data of Raman experiments.

Key words PZT, rigid-ion model, virtual crystal approximation(VCA).

前言

钙钛矿结构中的锆钛酸铅 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (简称 PZT) 是当前用途最广, 研究最深入的铁电材料之一, 具有优良的压电、热释电、光电、光弹和铁电性能, 是制备铁电存储器, 薄膜电容器, 声表面波器件, 微型压电驱动器等的理想材料^[1], 但是其晶格振动特性随组份的变化尚未被充分地研究。一般来说, 为了测量 PZT 的低频振动, 需要好的单晶样品, 然而, 虽然 PZT 在所有的 x 范围内是钛酸铅和锆酸铅的固溶体, 却很难得到好的单晶。最近的文献^[2] 给出了 PZT 在 $x = 0.25 \sim 0.40$ 的富 Ti 陶瓷样品的 Raman 散射测量结果, 实验表明, 在此范围 PZT 的光学振动模呈现混晶的单模行为。

本文考虑到富 Ti 的 PZT 的光学振动单模性, 在研究 PbTiO_3 (PT) 的基础上, 用虚晶近似模拟 PZT 的结构, 基于完整晶体的刚性离子模型, 计算

了不同 x 组份 PZT 的光学声子振动频率, 并与实验进行了比较, 分析了理论和实验差异的原因, 从而对 PZT 中因大而重的 Zr 原子部分取代了 Ti 原子造成的电子分布巨大变化做了理论上的猜测。

1 模型方法

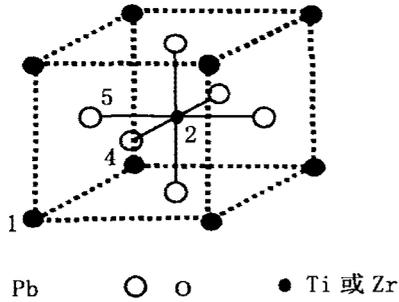
1.1 PZT 结构

$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 居里温度随 Zr 组份的增加而下降, 在 $x = 0.25$ 和 $x = 0.4$ 时分别为 440°C 和 399°C , 因此在室温下都为铁电四方相, 其原胞如图 1 所示。

与 PbTiO_3 的铁电相结构类似, Zr 含量范围在 $0 \sim 0.4$ 区间, PZT 属于 C_{4v}^1 ($P4mm$) 空间群。为简化起见, 对富 Ti 的 PZT, 我们沿用 PT 晶格常数 $a = b = 3.904\text{\AA}$, $c = 4.150\text{\AA}$, 各原子位置坐标为 (分别以原胞在三个方向的长度 a, b, c 为单位): $\text{Pb}(0, 0, 0)$ 、Ti 或 Zr($0.5, 0.5, u$)、 $\text{O}_1(0.5, 0.5, v)$ 、 $\text{O}_2(0.5,$

* 国家重点基础研究发展项目(批准号 G1998061404)资助项目
稿件收到日期 2001-02-14, 修改稿收到日期 2001-11-16

* The project supported by the State Key Basic Research and Development Plan of China(No. G1998061404)
Received 2001-02-14, revised 2001-11-16

图1 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 晶胞结构示意图Fig.1 The structure for the cell of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

$0, \omega$), $\text{O}_3(0, 0.5, \omega)$, 其中 $u = 0.541, v = 0.112, \omega = 0.612$, 共有四种类型的原子对: Pb-O 、 Ti-O 、 Zr-O 和 O-O .

1.2 虚晶近似、质量缺陷模型和刚性离子模型

由于 PZT 在 Zr 组份为 0.25~0.4 的 Raman 谱表现出混晶的单模行为, 即随着组份的变化, 所有的 Raman 峰发生红移, 因此可以在计算中假设一种晶体, 其原子质量、原子间力参数是混晶组份相应量的线性组合, 从而人为地恢复了实空间的平移不变性, 这就是所谓的虚晶近似。已有许多工作表明了虚晶近似研究混晶单模行为的成功^[3,4]。作为最简单也是最主要的考虑, 引入质量缺陷模型, 即认为在 Ti (Zr) 原子的位置上用虚构的原子代替无序占据的 Ti 和 Zr 原子, 其质量 $m = m_{\text{Zr}}x + m_{\text{Ti}}(1-x)$ 。在质量缺陷模型中, 力常数是不随组份变化的。

考虑到刚性离子模型在研究 PT 铁电相晶格动力学的成功^[5], 加之现在研究的 PZT 是富 Ti 的, 且在 $x = 0.25 \sim 0.4$ 间室温下也呈现铁电相, 因此我们有理由从已有的 PT 计算参数出发, 用刚性离子模型研究 PZT, 去拟合实验的 Raman 谱。刚性离子模型中的短程力部分由不同原子键型的 Born-Mayer 势参数 α 和 β 描述, 而长程力部分则用不同原子的有效电荷 Z 加以描述, 参见文献^[5]。

2 计算和讨论

2.1 外推 $x = 0$ 时 Γ 点的声子振动频率

从文献^[2] $x = 0.25 \sim 0.4$ 的 Raman 谱外推出 $x = 0$ 即 PT 的 Γ 点振动频率见表 1, 单晶实验数据取自文献^[6]。

由表 1 可以看到单晶与陶瓷外推结果的不同, 单晶和陶瓷 Γ 点频率不同的原因在于陶瓷样品由许多单晶颗粒组成, 单晶中的平移不变性已不再成立, 严格的波矢守恒定则被释放。因此由 Raman 谱

表 1 由文献[2]实验数据外推得到相应的 PT 数据
Table 1 Extrapolated data of PT from experimental data of Ref. [2]

| 振动模式 | 单晶实验数据(cm^{-1}) | 外推陶瓷实验数据(cm^{-1}) |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|
| $A_1(\text{TO}_3)$ | 646 | 636 |
| $A_1(\text{TO}_2)$ | 359 | 349 |
| $A_1(\text{TO}_1)$ | 147 | 159 |
| $E(\text{TO}_3)$ | 289 | 297 |
| $E(\text{TO}_2)$ | 220 | 215 |
| $E(\text{TO}_1)$ | 88 | 117 |

测得的声子频率会按照近 Γ 点的光学声子色散曲线走向发生漂移。对一般共价式弱离子性半导体而言, 近 Γ 的光学声子色散曲线走向点向下, 所以非晶化是峰变宽, 峰位红移。但是, 对 PZT 这类钙钛矿材料, 近 Γ 点的光学声子的色散曲线走向对不同模式却表现不同, 因此陶瓷 Raman 峰位比起单晶来有红移和蓝移, 这与 PZT 材料中存在较强的长程库仑作用有关^[7]。

2.2 质量缺陷模型计算

现在我们用质量缺陷模型计算不同 Zr 组份 PZT 的横光学声子模。所有计算参数取自文献^[5]。考虑到陶瓷和单晶的差别, 也为了清楚地表示振动频率随 Zr 组份 x 的变化, 我们在表 2 中给出 $\Delta\omega$ 量结果, $\Delta\omega = \omega_x - \omega_0$, 即组份为 x 时频率与 PT (即组份为 $x = 0$) 时频率之差。实验 $\Delta\omega$ 中, ω_0 就取表 1 中外推陶瓷的值, 而计算中的 ω_0 取我们以前计算过的单晶在 Γ 点的频率。

计算表明, 随 Zr 组份的增加, 振动模式确实有红移的倾向, 且红移量越来越大, 但与实验结果比较仍有一定差距, 在 6 个振动模式中, $\Delta\omega$ 的绝对值除 $A_1(\text{TO}_2)$ 计算值大于实验值外, 其余 5 个都是计算值小于实验值。

表 3 给出了 6 个振动模式中原子的振动振幅, 在 $A_1(\text{TO}_2)$ 模式中, Ti(Zr) 原子和 O_1 原子在 Z 方向有较大反向的位移, 也许这就是质量缺陷模型中 $A_1(\text{TO}_2)$ 模与众不同的原因。

2.3 考虑 $\text{Ti}(\text{Zr}) \sim \text{O}$ 力常数变化

在质量缺陷模型中, 我们没有任何可调参数。也就是说, 除了 Ti(Zr) 位的质量是 Ti 和 Zr 原子质量的线性组合外, 沿用了计算 PT 的有效电荷和力常数参数。显然这种考虑是比较粗糙的。现在我们考虑 $\text{Ti}(\text{Zr}) \sim \text{O}$ 力常数变化, 因为质量缺陷模型计算 $\Delta\omega$ 绝对值绝大部分都小于实验值, 为了向实验值靠拢, 希望力常数软化, 利用分区搜索筛选优化方法, 得到 0.4 组份的最佳参数 α 为 $85.00(\text{e}^2/\text{\AA})$, β

表 2 质量缺陷模型计算同实验 $\Delta\omega$ 值的比较, 频率单位为 cm^{-1}
 Table 2 Comparison of $\Delta\omega$ calculated by the mass defect model with that of experimental data
 (the unit of frequency: cm^{-1})

| 模式 | x = 0.25 | | x = 0.30 | | x = 0.35 | | x = 0.40 | |
|--------------------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | 实验 | 计算 | 实验 | 计算 | 实验 | 计算 | 实验 | 计算 |
| $A_1(\text{TO}_3)$ | -10.0 | -3.87 | -12.0 | -4.47 | -14.0 | -5.01 | -16.0 | -5.47 |
| $A_1(\text{TO}_2)$ | -11.7 | -19.0 | -14.0 | -21.6 | -16.3 | -24.5 | -18.7 | -27.2 |
| $A_1(\text{TO}_1)$ | -13.3 | -3.35 | -16.0 | -3.98 | -18.6 | -4.59 | -21.3 | -5.20 |
| $E(\text{TO}_3)$ | -16.7 | -0.35 | -20.0 | -0.46 | -23.4 | -0.52 | -26.7 | -0.57 |
| $E(\text{TO}_2)$ | -13.3 | -10.9 | -16.0 | -13.1 | -18.6 | -14.8 | -21.3 | -16.4 |
| $E(\text{TO}_1)$ | -53.3 | -2.29 | -64.0 | -2.86 | -74.6 | -3.36 | -85.3 | -3.77 |

表 3 6 个振动模各原子振动振幅
 Table 3 Vibration amplitudes of atoms in six modes

| 模式 | 方向 | Pb | Ti(Zr) | O_1 | O_2 | O_3 |
|--------------------|----|---------|---------|---------|---------|---------|
| $A_1(\text{TO}_3)$ | Z | -0.0206 | 0.2773 | 0.6344 | -0.5099 | -0.5099 |
| $A_1(\text{TO}_2)$ | Z | -0.0686 | 0.7312 | -0.6243 | -0.1880 | -0.1880 |
| $A_1(\text{TO}_1)$ | Z | 0.5468 | -0.4882 | -0.3967 | -0.3905 | -0.3905 |
| $E(\text{TO}_3)$ | Y | 0.0290 | -0.1185 | 0.7758 | -0.0461 | -0.6173 |
| $E(\text{TO}_2)$ | Y | -0.1550 | 0.7264 | -0.0606 | -0.6433 | -0.1748 |
| $E(\text{TO}_1)$ | Y | 0.5163 | -0.4347 | -0.4184 | -0.4718 | -0.3829 |

为 $3.562(1/\text{\AA})$, 确实比 PT 参数软化, 计算结果见表 4. 图 2 是 $x = 0.25 \sim 0.40$ 范围计算与实验结果的比较.

同质量缺陷模型比较可见计算结果得到了一定程度的改善, 但 $A_1(\text{TO}_2)$ 变差, 在我们预料之中. 这是因为上节所说 $A_1(\text{TO}_2)$ 模的特殊性. 现在我们力常数搜索范围还限定在 PT 参数附近, 可以推测, 为了达到完全与实验符合所需调整的力常数范围更大, 可能还要对其它原子对的力常数进行调整.

2.4 分析和讨论

关于力常数变化的考虑只涉及了短程作用部分, 如果我们考虑 Zr 原子对 Ti 原子部分替代所带来的长程作用变化, 即有效电荷变化, 计算结果会进一步改善, 但与实验比仍然有差异, 况且由于改变了有效电荷, 增加了拟合参数.

由于不同模式的振动特点不同, 而每种模式又与原胞中特定原子的运动紧密相关, 不同原子的振动幅度、运动方向及对模式影响的程度都是不同的. 我们分别对每个模式单纯用有效电荷进行拟合, 除 $A_1(\text{TO}_1)$ 外, 均可得到完美结果, 并且发现相关参数对 A_1 模及 E 模相差较大, 但以各自的实验频率为横坐标对有效电荷作图时, A_1 模及 E 模基本上分别遵循不同的线性关系. 这又一次说明 Zr 的引入带来的巨大影响.

由于 Raman 实验仅提供了 Γ 点的振动频率信

息, 实验数据点太少而用很多参数去拟合有限实验点不是好的计算, 因此我们这儿没有列出关于调节有效电荷的具体计算结果. 但是, 我们可以断定, 如果实验能提供更多的 PZT 数据如色散关系, 则用虚晶模型加上有效电荷参数的调节, 可以比较好地拟合出色散关系. 另一方面, 仅用质量缺陷模型以及有限范围内 Ti(Zr)-O 力常数的调节不能完全拟合出 Raman 谱的结果说明了 PZT 虽然结构与 PT 相仿, 但由于 Zr 原子的无序替代, 引起了 PZT 中电荷、电场分布的巨大变化. 如果在 PZT 某些区域有小范围的 $Zr\text{TiO}_3$ 与 $Pb\text{TiO}_3$ 的分凝, 而 $Zr\text{TiO}_3$ 振动特性远比 $Pb\text{TiO}_3$ 复杂, 所以在我们的理论框架上不能做到与实验完全一致的拟合, 应该说也是在意料之中的.

表 4 考虑 $T_i(\text{Zr}) \sim \text{O}$ 力常数变化后, $x = 0.4$ 的 $\Delta\omega$ 计算结果, 频率单位为 cm^{-1}
 Table 4 The calculated $\Delta\omega$ for $x = 0.4$ with the changed force constants between $Zi(\text{Zr})$ and O atoms
 (the unit for frequency: cm^{-1})

| 模式 | x = 0.40 | |
|--------------------|----------|-------|
| | 实验 | 计算 |
| $A_1(\text{TO}_3)$ | -16.0 | -7.20 |
| $A_1(\text{TO}_2)$ | -18.7 | -35.2 |
| $A_1(\text{TO}_1)$ | -21.3 | -5.40 |
| $E(\text{TO}_3)$ | -26.7 | -1.00 |
| $E(\text{TO}_2)$ | -21.3 | -21.5 |
| $E(\text{TO}_1)$ | -85.3 | -4.10 |

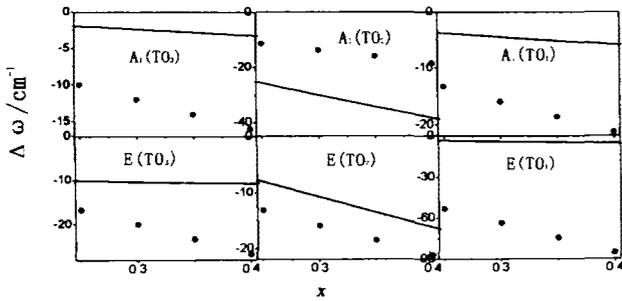


图2 考虑 $T_1(\text{Zr})\sim\text{O}$ 力常数变化, 组份从 0.25~0.4 的计算结果与实验的比较

Fig. 2 Computed results for $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.25\sim 0.4$) with the changed force constants. The shaded circles denote experimental data

3 结语

刚性离子模型可以较好地描述具有钙钛矿结构的完整晶体的晶格振动特性, 从理论上也可以推广到 PZT 这样的固溶体. 对混晶光谱的单模行为, 利用虚晶近似可以得到相当大程度上的描述. 但由于 PZT 结构的复杂性及刚性离子模型在描述原子极化上的局限性, 在完全定量分析上存在一定的局限性. 迄今为止没有关于固溶体 PZT 振动模的计算, 因此我们的计算在定性和半定量上对实验结果的解释起到了积极的作用.

REFERENCES

- [1] Scott J F. *The Physics of Ferroelectric Ceramic Thin Films for Memory Application*. *Ferroelectrics Review*, 1998, **1**: 1-129
- [2] Yasuo IKEUCHI, Seiji KOJIMA, Takashi YAMAMOTO. Raman scattering study of cubic to tetragonal phase transitions of Ti-rich $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. *J. Appl. Phys.*, 1997, **36**:2985
- [3] FU-Ying, XU Wen-Lan. Phonon spectra of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ mixed crystals. *ACTA Physica Sinica* (傅英, 徐文兰. $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 混晶声子谱. *物理学报*), 1988, **37**(1):162
- [4] Meregalli V, Savrasov S Y. Electron-phonon coupling and properties of doped BaBiO_3 . *Phys. Rev.*, B, 1998, **57**: 14453
- [5] LIU-Ping, XU Wen-Lan, LI ZHI-Feng, *et al.* The theoretical calculation about phonon dispersion of the tetragonal and cubic phases in PbTiO_3 . *ACTA Physica Sinica* (刘平, 徐文兰, 李志峰, 等. PbTiO_3 铁电相及顺电相的声子色散关系. *物理学报*)2001, **50**(2):239
- [6] Freire J D, Katiyar R S. Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO_3 structure. *Phys. Rev.*, B, 1988, **37**(4): 2074
- [7] Bussmann-Holder A, Bilz H, Benedek G. Applications of the polarizability model to various displacive-type ferroelectric systems. *Phys. Rev.*, B, 1989, **39**:9214