

# 压力对 $\text{PbTiO}_3$ 结构和热物性质影响的第一性原理研究

文志勤, 黄彬荣, 卢涛仪, 邹正光

(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004)

**摘要:**  $\text{PbTiO}_3$  是一种重要的铁电功能材料, 但压力对其结构、稳定性、力学和热力学性能的影响尚不明确, 从而限制了其在电子通讯领域的应用。本研究采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了压力下四方铁电相钛酸铅 (TP-PTO)、立方顺电相钛酸铅 (CP-PTO)、四方前驱体相钛酸铅 (PP-PTO) 结构和热物性质。研究发现, 三种结构可压缩性由大到小依次为  $\text{PP-PTO} > \text{TP-PTO} > \text{CP-PTO}$ 。能带结构和态密度均表明 PTO 在研究的压力范围内未发生相变。PTO 带隙随着压力增大逐渐降低, TP-PTO 在 20 GPa 由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体, 其余两相在压力下恒为直接带隙半导体。PTO 在 0~30 GPa 范围力学稳定, 且具有各向异性, 其综合力学性能随着压力的增加而增强, 各向异性则是先降低后升高。通过准谐德拜近似理论研究了温度和压力对 PTO 德拜温度、熵、热容的影响, 结果表明德拜温度随着温度上升而下降, 随着压力增大而上升, 反映出共价键强度依次为  $\text{CP-PTO} > \text{TP-PTO} > \text{PP-PTO}$ 。熵和热容随着温度上升而上升, 随着压力的增大而下降。

**关键词:** 钛酸铅; 电子结构; 弹性力学; 第一性原理

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Pressure on the Structure and Thermal Properties of $\text{PbTiO}_3$ : First-principle Study

WEN Zhiqin, HUANG Binrong, LU Taoyi, ZOU Zhengguang

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:**  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) is an important ferroelectric functional material, but its structure, stability, mechanical property, and thermodynamic property under pressure is still unknown, leading to restriction in applying in the field of electronic communication. Here, first-principles calculations based on density functional theory was performed to study the structure and thermal properties of pre-perovskite phase  $\text{PbTiO}_3$  (PP-PTO), ferroelectric tetragonal phase  $\text{PbTiO}_3$  (TP-PTO), and paraelectric cubic phase  $\text{PbTiO}_3$  (CP-PTO) under pressure. It is found that their compressibility in descending order is  $\text{PP-PTO} > \text{TP-PTO} > \text{CP-PTO}$ . Under considered pressure, three PTO phases have not undergone a phase transition analyzed by band structure and density of states, and their band gap gradually decreases with increasing pressure. Among them, the TP-PTO changes from an indirect to a direct band gap semiconductor at 20 GPa, while the others remain a direct band gap semiconductor. Those PTO phases are mechanically stable and anisotropy from 0 to 30 GPa. Furthermore, their comprehensive mechanical properties increase and anisotropy firstly decreases and then increases with increasing pressure. Analysis based on quasi-harmonic Debye approximation theory was performed to study the influence of temperature and pressure on Debye

收稿日期: 2021-09-29; 收到修改稿日期: 2021-11-27; 网络出版日期: 2021-12-16

基金项目: 广西自然科学基金(2019GXNSFBA245092, 2019GXNSFGA245006); 桂林理工大学科研启动金(GUTQDJJ2019116) Guangxi Natural Science Foundation (2019GXNSFBA245092, 2019GXNSFGA245006); Science and Foundation of Guilin University of Technology (GUTQDJJ2019116)

作者简介: 文志勤(1987-), 男, 讲师. E-mail: wenzhiqin@glut.edu.cn

WEN Zhiqin (1987-), male, lecturer. E-mail: wenzhiqin@glut.edu.cn

temperature, entropy and heat capacity. The results illuminate that Debye temperature decreases with temperature increase, nevertheless, pressure has the opposite effect, which elucidates that the order of covalent bond from strong to weak is CP-PTO>TP-PTO>PP-PTO. Entropy and heat capacity of PTO increase with rising temperature, but decrease with the increase of pressure.

**Key words:** PbTiO<sub>3</sub>; electronic structure; elastic mechanics; first-principles

钛酸铅(PbTiO<sub>3</sub>, PTO)是一种典型的铁电材料,因其具有诸多优异性能而被广泛应用于电子通信、生物医疗、汽车工业、航天工业等尖端领域。此外,PTO 还具有较高的居里温度(490 °C),因而其在高温压力传感器和高温压电制动器等高温压力器件中具有良好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。随着钛酸铅系陶瓷应用日益广泛,其在高压环境的应用对性能提出了更高要求,因而研究高压下 PTO 的热物理性质尤为必要。

PTO 有三种典型的结构:四方铁电相(TP-PTO)、立方顺电相(CP-PTO)和四方前驱体相(PP-PTO),其中 TP-PTO 在达到居里温度时会转变为 CP-PTO<sup>[4]</sup>。目前,TP-PTO、CP-PTO 应用第一性原理计算方法的研究相对较多,而 PP-PTO 的相关研究则较少。

Wattanasarn 等<sup>[5]</sup>基于密度泛函理论计算了 Zn 掺杂 TP-PTO 的弹性性质和德拜温度,发现掺杂后 TP-PTO 仍保持力学稳定性,并且随着 Zn 含量增大而均有所提升。Pandeck 等<sup>[6]</sup>采用第一性原理方法计算发现 CP-PTO 的声速和弹性常数都随压力增大而增大。Yaseen 等<sup>[7]</sup>采用全势线性缀加平面波(FP-LAPW)方法研究发现不同压力下的 CP-PTO,在紫外光到可见光区间内吸收最大,在 0~3 eV 能量范围内的反射和折射率最小。Ren 等<sup>[8]</sup>通过聚合物辅助水热法合成了 PP-PTO,发现该相在 350 °C 以上退火可转变为 TP-PTO,并能优化 TP-PTO 的铁电性能和压电性能。Liu 等<sup>[9]</sup>采用第一性原理方法,利用局域密度近似(LDA)计算了 PP-PTO 的弹性力学性质和相变平衡压力,发现 PP-PTO 向 CP-PTO 和 TP-PTO 的平衡转变压力分别为-0.5 和-1.4 GPa。

Zhou 等<sup>[10]</sup>利用第一性原理方法,研究了 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 的晶格动力学和热力学性质,提出了一种新方法减少声子态密度中的软模数量,并发现在 0 K 和 0 GPa 下 TP-PTO 为振动稳定相,CP-PTO 为振动不稳定相,而 PP-PTO 为振动亚稳相;范围在 0~1500 K 范围时,PP-PTO 则在负压下是稳定的。上述研究显示,利用第一性原理方法可以揭示传统方法难以揭示的 PTO 诸多重要性质。但传感和电子通信器件制造领域经常涉及的压力因素对关系到 PTO 在此领域应用的重要性质,如结构稳定性

和热力学性质等,有何影响尚不明确,急需从第一性原理方法角度加以深入研究。

由于第一性原理方法中广义梯度近似(GGA)<sup>[11]</sup>的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)和 PBE for solids(PBE-SOL)<sup>[12]</sup>泛函包含梯度效应,计算得到 PTO 的基态能量、形成焓和弹性常数等比 LDA 更接近实验值<sup>[11-12]</sup>,本研究采用 GGA-PBE 和 GGA-PBE-SOL 泛函研究了 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 在不同压力下的晶体结构、电子结构、弹性力学、热力学性质。压力以 10 GPa 为间隔,沿着 PTO 晶体的六个面施加等静压。压力范围选取小于 PTO 相变压力 32 GPa<sup>[13]</sup>的: 0~30 GPa。

## 1 计算模型与方法

TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 的晶体结构见图 1<sup>[8]</sup>,其空间群分别为 P4mm、Pm-3m 和 I4/m。本研究所有计算均采用惯用晶胞,其中 TP-PTO 和 CP-PTO 晶胞包含 5 个原子,化学式为 PbTiO<sub>3</sub>;PP-PTO 则包含 40 个原子,化学式为 Pb<sub>8</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>24</sub>。TP-PTO 和 CP-PTO 均为 TiO<sub>6</sub> 八面体共顶角连接,CP-PTO 的 Ti 原子位于八面体中心,而 TP-PTO 的 Ti 原子则沿 c 轴发生了位移。PP-PTO 的结构特征是共边的 TiO<sub>6</sub> 八面体以交错方式沿 c 轴填充,形成一维排列的 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿型氧化物,其中 TiO<sub>6</sub> 由 Ti-O 共价键构成,并通过 Pb-O 共价键连接形成 3D 的共价键网络,该网络是一维堆叠结构稳定的关键<sup>[9]</sup>。

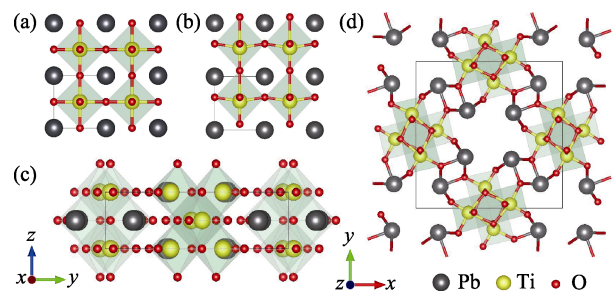


图 1 (a) CP-PTO、(b) TP-PTO 和(c, d) PP-PTO 的晶体结构  
Fig. 1 Crystal structures of (a) CP-PTO, (b) TP-PTO and (c, d) PP-PTO

PTO 结构和性质采用 Materials Studio 软件的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包<sup>[14]</sup>进行计算。CASTEP 是基于密度泛函理论<sup>[15]</sup>的超软赝势平面波(Ultrasoft)的方法<sup>[16]</sup>。进一步采用广义梯度近似(GGA)<sup>[11]</sup>的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)和 PBE for solids(PBE-SOL)<sup>[12]</sup>处理交换相关能泛函。由于 PBE 泛函会高估四方相的  $c/a$ , 因此 TP-PTO 和 PP-PTO 采用更加精准的 PBE-SOL 泛函进行计算, PTO 的三种结构均采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)<sup>[17]</sup>最小算法进行几何优化。计算中涉及的价电子为 Pb 6s<sup>2</sup>6p<sup>2</sup>、Ti 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>、O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>。平面波截断能量设置为 400 eV; 自洽场收敛精度设置为  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom。TP-PTO、CP-PTO 和 PP-PTO 布里渊区  $k$  点网格分别为  $6 \times 6 \times 6$ 、 $6 \times 6 \times 6$  和  $3 \times 3 \times 6$ 。每个原子的力低于 0.3 eV/nm, 公差偏移小于  $1 \times 10^{-4}$  nm, 应力偏差小于 0.05 GPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

使用 BFGS 最小算法对 PTO 三种晶体进行弛豫, 计算的晶格常数和形成焓如表 1 所示。可以看出压力为 0 的情况下(0 GPa)晶格常数与前人计算结果<sup>[10,18-19]</sup>以及实验值<sup>[8,20]</sup>相比十分接近, TP-PTO、CP-PTO 形成焓与 Alahmed<sup>[21]</sup>和 Niu<sup>[22]</sup>等的计算结果十分接近, 这证明本研究的计算参数和方法是可行的。形成焓是物质反应后释放或吸收的能量, 是衡量相结构稳定性的重要指标。当形成焓为负值时, 其绝对值越大, 表示此化合物越易形成<sup>[23]</sup>。计算结果表明 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 结构是稳定的, 稳定性由大到小依次为: TP-PTO>CP-PTO>PP-PTO。

表 1 不受压条件下所计算的 PTO 晶格常数、形成焓及可行的实验和理论计算值

Table 1 Calculated lattice constant and enthalpy of formation of PTO at 0 GPa along with feasible experimental (Exp.) and theoretical calculation (Cal.) values				
Phase	Species	Present	Cal.	Exp.
TP-PTO	$a=b/nm$	0.389	0.389 <sup>[18]</sup>	0.39 <sup>[20]</sup>
	$c/nm$	0.417	0.416 <sup>[18]</sup>	0.416 <sup>[20]</sup>
	$\Delta H_f/eV$	-13.45	-13.34 <sup>[21]</sup>	
CP-PTO	$a=b=c/nm$	0.397	0.397 <sup>[19]</sup>	0.395 <sup>[20]</sup>
	$\Delta H_f/eV$	-13.38	-13.25 <sup>[22]</sup>	
PP-PTO	$a=b/nm$	1.244	1.216 <sup>[10]</sup>	1.237 <sup>[8]</sup>
	$c/nm$	0.377	0.376 <sup>[10]</sup>	0.381 <sup>[8]</sup>
	$\Delta H_f/eV$	-5.85		

为清楚了解外力对 TP-PTO、CP-PTO 和 PP-PTO 晶体结构的影响, 本研究计算了晶体在 0、10、20 和 30 GPa 压力下体积比的变化情况(图 2)。显然, 当外部压力增加时,  $V/V_0$  的比值减小, 表明三种 PTO 化合物随着压力增加, 原子距离有所减小, 从而使晶胞体积缩小。当压力达到 30 GPa 后, TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 的体积分别收缩了 13.97%、12.17%、22.05%。由此可知, PP-PTO 具有最大的可压缩性, CP-PTO 可压缩性最小。在 0~10 GPa 压力范围内,  $V/V_0$  下降较大。但随着原子间距缩短, 原子之间的排斥相互作用力逐渐增强,  $V/V_0$  的曲线开始变得平缓, 表明它们的体积模量在不同压力下并不是定值, 而是随着压力增大而增大, 这在后面研究弹性模量时得到证实。

### 2.2 电子结构

表 2 列出了 PTO 在各压力下的带隙值, 并列出了 0 GPa 下前人的实验值和计算值与之进行对比<sup>[9-10,25,29-31]</sup>。可以看出, 本计算结果与实验值相比明显偏小, 这是由于密度泛函理论未考虑电子与电子之间的交换关联势的不连续性, 使多粒子体系中激发态电子间关联作用被低估<sup>[24]</sup>。TP-PTO 和 CP-PTO 的计算结果与 Zhang<sup>[19]</sup>和 Hosseini<sup>[25]</sup>等的结果十分吻合, 而 PP-PTO 的计算值比 Zhou 等<sup>[10]</sup>的结果偏大, 原因在于使用的势函数和赝势与其不一致。对比发现, 本研究 PP-PTO 的计算结果与实验值更接近, 再次说明本研究采用的计算参数和方法是准确可行的。当压力增大时, 带隙有变窄的趋势, 其中, PP-PTO 在 0 GPa 下的带隙是三者最大的, 但当压力达到 30 GPa 时, 其带隙最小, 表明其电导率在压力作用下能显著提升。通过观察各压力下 PTO 能带图发现, TP-PTO 在 0 和 10 GPa 时价带顶与导带底不在同一个高对称点, 而在 20 和 30 GPa 下则均在

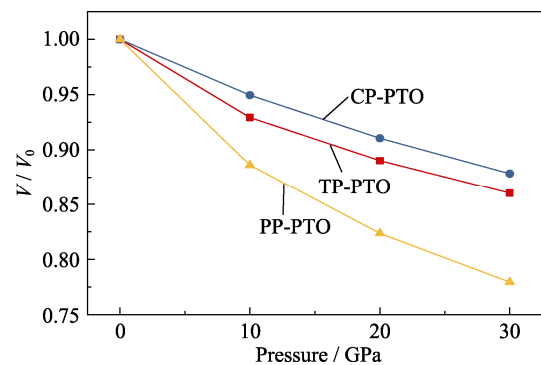


图 2 TP-PTO、CP-PTO 和 PP-PTO 体积比( $V/V_0$ )随压力的变化曲线

Fig. 2 Variation of TP-PTO, CP-PTO and PP-PTO volume ratios ( $V/V_0$ ) under different pressures

表 2 计算 0~30 GPa 下 PTO 的带隙值及相关文献报道值  
Table 2 Calculated band gap of PTO under 0~30 GPa pressure

	TP-PTO				CP-PTO				PP-PTO			
	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa
Present /eV	1.76 <sup>a</sup>	1.587	1.483	1.40	1.675 <sup>b</sup>	1.611	1.538	1.459	2.346 <sup>c</sup>	2.002	1.549	1.142

<sup>a</sup>: Values from calculation and experiment in other literatures are 1.88<sup>[19]</sup> and 3.60<sup>[29]</sup> eV, respectively. <sup>b</sup>: Values from calculation and experiment in other literatures are 1.70<sup>[25]</sup> and 3.40<sup>[30]</sup> eV, respectively. <sup>c</sup>: Values from calculation and experiment in other literatures are 1.96<sup>[10]</sup> and 3.20<sup>[31]</sup> eV, respectively

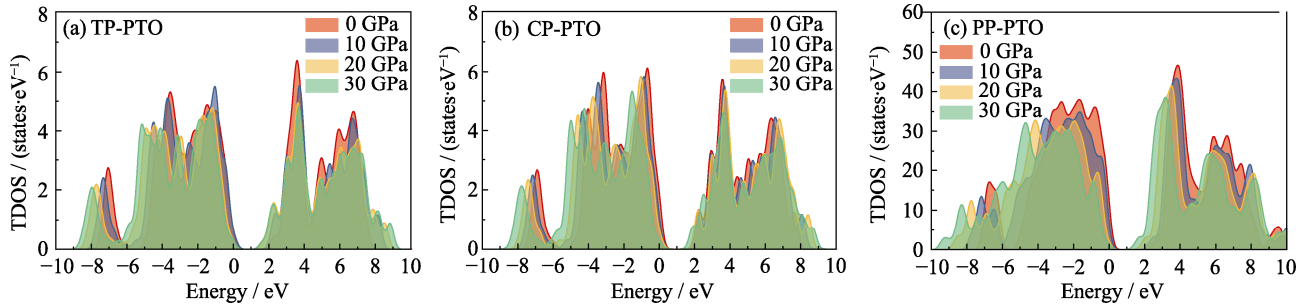


图 3 不同压力下 TP-PTO (a)、CP-PTO (b)和 PP-PTO (c)的总态密度(TDOS)

Fig. 3 Change of total density of states (TDOS) of TP-PTO (a), CP-PTO (b) and PP-PTO (c) under different pressures

同一个高对称 Z 点, 说明 TP-PTO 在 0~10 GPa 压力下为间接能隙半导体, 压力达到 20 GPa 时转变为直接能隙半导体。CP-PTO 在 0~30 GPa 压力下, 价带顶与导带底均在一个高对称 X 点; PP-PTO 价带顶与导带底均在一个高对称 G 点, 说明在研究的压力范围内 CP-PTO 和 PP-PTO 恒为直接能隙半导体。

总态密度(TDOS)有利于从原子的角度理解压力对晶体结构、力学性质的影响。图 3 绘制了 PTO 的 TDOS, 可以看出, PTO 的 TDOS 形状未发现明显变化, 且带隙和 TDOS 没有断点, 说明 TP-PTO、CP-PTO 和 PP-PTO 在压力达到 30 GPa 时电子相互作用仍然是稳定的, 进一步说明其结构是稳定的, 并没有发生相转变。由于压力使得原子间距离缩短, 原子间相互作用势增大, 因此 TDOS 随着压力增大而降低。当压力增大时, CP-PTO 和 TP-PTO 导带的态密度峰向右移, 而价带的态密度峰明显向左移; PP-PTO 的态密度峰则随着压力增大向左移动且导带比价带的移动幅度大。PP-PTO 导带态密度偏移方向不同, 是因为 TP-PTO 与 CP-PTO 具有相似的原子排列结构, 而 PP-PTO 原子排列明显不同, 所以 PP-PTO 在压力下由于质点间压缩产生的势能差与另外两相不同, 从而使态密度偏移方向存在差异。一般而言, 费米能级附近两峰之间间隙越大, 共价键越强<sup>[26-28]</sup>。三种相的费米能级附近两峰之间间隙均随压力增大而增大, 说明压力增强了 Ti-O 和 Pb-O 之间的共价键。

### 2.3 弹性性质

TP-PTO 具有 6 个独立的弹性常数, 即  $C_{11}$ 、 $C_{33}$ 、

$C_{44}$ 、 $C_{66}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 。CP-PTO 有 3 个独立的弹性常数, 即  $C_{11}$ 、 $C_{44}$ 、 $C_{12}$ 。PP-PTO 由于具有垂直于四重轴(4/m)的镜像对称的四方结构, 所以有 7 个独立弹性常数<sup>[9]</sup>, 即  $C_{11}$ 、 $C_{33}$ 、 $C_{44}$ 、 $C_{66}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{16}$ 。表 3 列出了压力为 0 的情况下 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 弹性常数( $C_{ij}$ )<sup>[9,18,34-35]</sup>。TP-PTO 和 CP-PTO 与 Long 等<sup>[18]</sup>的计算结果十分接近, 进一步证明了本次计算结果的准确性。PP-PTO 的弹性常数与 Liu 等<sup>[9]</sup>的计算结果有一定偏差, 原因在于本研究所使用的势函数和赝势与其不同。PTO 的弹性常数随压力的变化趋势如图 4 所示。为进一步研究 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 在 0~30 GPa 压力下的力学稳定性, 本研究通过力学稳定性判据判断其稳定性。

表 3 PTO 在压力为 0 的情况下的弹性常数

$C_{ij}$ (GPa)及相关的实验和理论计算值

Table 3 Elastic constant ( $C_{ij}$ , GPa) of PTO under 0 GPa pressure as well as available experimental (Exp.) and theoretical calculation (Cal.) data

	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{16}$
TP-PTO Present	252.9	59.1	72.6	100.7	106.1	71.1	-
Exp. <sup>[34]</sup>	237	60	69	144	90	70	-
Cal. <sup>[18]</sup>	253.9	79.8	73.3	100.9	103.8	79	-
CP-PTO Present	279.2	-	98.2	-	118.5	-	-
Exp. <sup>[35]</sup>	229	-	100	-	101	-	-
Cal. <sup>[18]</sup>	279.9	-	98.6	-	117.9	-	-
PP-PTO Present	86.95209.5	50.82	42.28	25.51	49.79	2.55	-
Cal. <sup>[9]</sup>	98.8	287.8	61.4	56.8	43.2	79.8	4.9



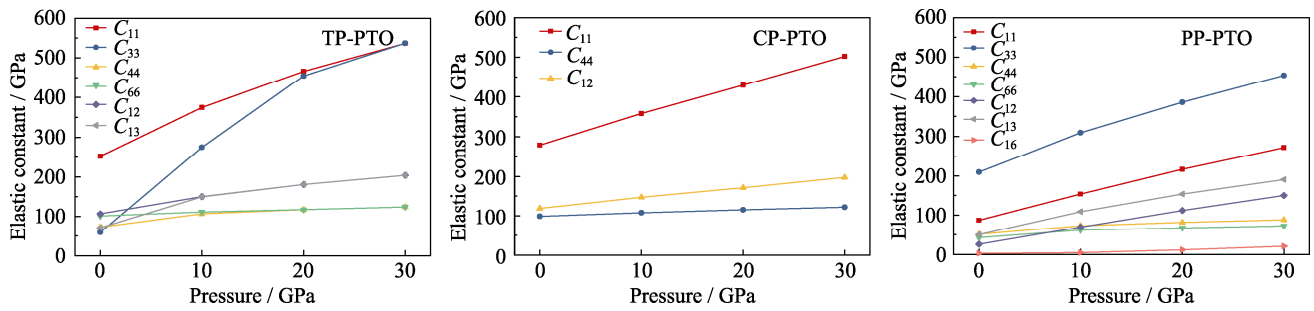


图 4 TP-PTO、CP-PTO 和 PP-PTO 的弹性常数( $C_{ij}$ )随压力变化的趋势  
Fig. 4 Variation of elastic constants ( $C_{ij}$ ) of TP-PTO, CP-PTO and PP-PTO with pressure

立方晶系<sup>[32]</sup>

$$C_{11}-C_{12}>0, C_{11}>0, C_{44}>0, C_{11}+2C_{12}>0 \quad (1)$$

四方晶系<sup>[33]</sup>

$$\begin{aligned} &C_{11}>0, C_{33}>0, C_{44}>0, C_{66}>0 \\ &(C_{11}-C_{12})>0, (C_{11}+C_{33}-2C_{13})>0, \\ &2C_{11}+C_{33}+2C_{12}+4C_{13}>0 \end{aligned} \quad (2)$$

依据以上力学稳定性判据, 可以看出 CP-PTO、TP-PTO、PP-PTO 在 0~30 GPa 内均满足力学稳定性判据, 由此可知, 它们在 0~30 GPa 内是力学稳定的, 没有发生相变。随着压力增大, 三种结构的弹性常数均随着压力增大而增大, 并且 TP-PTO 的  $C_{11}$  和  $C_{33}$  对压力最敏感; CP-PTO 的  $C_{11}$  对压力最敏感; PP-PTO 的  $C_{11}$ 、 $C_{33}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$  相比其它弹性常数对压力具有更高的敏感度。可以发现对压力最敏感的均为表示抵抗  $a$  轴、 $b$  轴和  $c$  轴方向上应变的弹性常数, 这是因为轴向方向的压力使 Ti-O 键和 Pb-O 键加强, 从而使晶体在轴向上抵抗应变的能力显著提升。

表 4 不同压力下 PTO 的体模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$ 、泊松比  $\nu$  和各向异性  $A''$

Table 4 Bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ), Young's modulus ( $E$ ), Poisson's ratio ( $\nu$ ), and anisotropy ( $A''$ ) of PTO under various pressures

	$p/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$\nu$	$A''$
TP-PTO	0	87.76	56.91	140.38	0.23	4.1150
	10	211.16	101.92	263.39	0.29	0.1345
	20	274.35	125.99	327.81	0.30	0.0413
	30	315.08	139.28	364.19	0.31	0.1059
CP-PTO	0	172.02	90.86	231.76	0.28	0.0505
	10	217.28	106.87	275.45	0.29	0.0003
	20	257.15	120.49	312.65	0.30	0.0161
	30	299.13	133.24	348.06	0.31	0.0604
PP-PTO	0	63.19	44.09	107.32	0.22	0.7114
	10	121.88	60.96	156.75	0.29	0.5906
	20	173.96	70.31	185.89	0.32	0.4811
	30	219.12	77.26	207.40	0.34	0.5568

表 4 列出了不同压力下 PTO 的体模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$ 。弹性模量可根据弹性常数通过 Voigt-Reuss-Hill 近似<sup>[36-40]</sup>推算出来, 其计算公式如下:

$$E=9GB/(3B+G) \quad (3)$$

$$\nu=(3B-2G)/(6B+2G) \quad (4)$$

$$B=(B_V+B_R)/2 \quad (5)$$

$$G=(G_V+G_R)/2 \quad (6)$$

立方晶系:

$$B_V=B_R=(C_{11}+2C_{12})/3 \quad (7)$$

$$G_V=(C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5 \quad (8)$$

$$G_R=5(C_{11}-C_{12})C_{44}/[4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})] \quad (9)$$

四方晶系:

$$B_V=(1/9)[2(C_{11}+C_{12})+4C_{13}+C_{33}] \quad (10)$$

$$G_V=(1/30)[M+3C_{11}-3C_{12}+12C_{44}+6C_{66}] \quad (11)$$

$$B_R=C^2/M \quad (12)$$

$$G_R=15/[18B_V/C^2+6/(C_{11}-C_{12})+6/C_{44}+3/C_{66}] \quad (13)$$

$$C^2=(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2 \quad (14)$$

$$M=C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13} \quad (15)$$

其中, 体模量  $B$  表示材料的抗体积变形能力, 数值越大材料越不容易压缩。剪切模量  $G$  定义为剪应力与切应变的比值, 用于衡量抗剪切应变的能力。杨氏模量  $E$  一般是用来衡量固体材料的刚度。泊松比  $\nu$  是指材料在单向受拉或受压时, 横向正应变与轴向正应变的绝对值的比值; 泊松比越大, 说明晶体的可塑性越好。结果表明, PTO 三种结构在 0~30 GPa 压力范围内, 体模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比均随压力增大而增大, 表明随着压力增大, PTO 的抗体积变形、抗剪切变形、刚性、可塑性有所提升, 这是因为压力使 PTO 的键长变短, 原子间的相互作用增强, 键能也随之增加。并且三种结构的 PTO 在不同压力下的体模量和杨氏模量均高于剪切模量, 表明剪切模量是影响 PTO 结构稳定性的关键因素。压力为 0 的情况下, CP-PTO 的体模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比均为最大, 说明其综合力学性能最好, TP-PTO 次之, PP-PTO 最差。当向 TP-PTO 增加压力后, 发现其弹性模量与 CP-PTO 接

近,并且在 30 GPa 压力下  $c/a$  十分接近 1。由此可以推断,TP-PTO 在压力作用下由于晶胞中各质点的压缩,其结构由四方相逐渐趋向于立方相。

各向异性是指各个方向上物理性能(力学性能、声波传播速度、热导率等)不同的现象。为了更清晰表征弹性各向异性,本研究采用了普适弹性各向异性指数  $A^u$ <sup>[41]</sup>:

$$A^u = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6 \quad (16)$$

当  $A^u=0$  说明晶体为各向同性,  $A^u$  偏离 0 越大,晶体的各向异性程度就越大。表 4 列举了 PTO 在 0~30 GPa 压力下  $A^u$  的计算结果,可以看出三种结构在 0~30 GPa 下均具有一定程度的各向异性,说明 PTO 是各向异性材料。在 0 GPa 时,PTO 各向异性大小为 TP-PTO>PP-PTO>CP-PTO。三种相在 0~30 GPa 下均表现为各向异性先降低后升高。TP-PTO 在压力为 10 GPa 时  $A^u$  会急剧降低,这是因为它沿  $c$  轴方向的弹性模量最低,10 GPa 压力使  $c/a$  从 1.073 降低至 1.009,  $c$  轴方向更大幅度的压缩使键能增强相比  $a$ 、 $b$  轴更大,从而大幅度降低了此方向上弹性模量的差值。PP-PTO 与 TP-PTO 均为 0~20 GPa 下  $A^u$  降低,达到 30 GPa 后  $A^u$  转而增大。CP-PTO 在 0~10 GPa 时  $A^u$  降低,且在 10 GPa 时各向异性最小,几乎接近各向同性,而后随着压力增大,各向异性继续增大。

## 2.4 热力学性质

为了研究 PTO 热力学性质,本研究采用准谐德拜模型<sup>[42-43]</sup>计算了 PTO 德拜温度、熵、热容。

德拜温度可以反映固体材料的晶格畸变以及共价键强度,德拜温度越高,共价键越强<sup>[28]</sup>。PTO 德拜温度随温度和压力的变化趋势见图 5。在压力不变的情况下,当温度<100 K 时,德拜温度几乎不变;当温度介于 100 与 1000 K 之间时,德拜温度随温度升高呈线性降低。在温度恒定的情况下,德拜温度随着压力增大而显著提升,这表明 PTO 共价键随着压力的上升而增强,这与前文的共价键分析结果一致。由此可知,温度和压力对 PTO 的影响相反,并且压力对德拜温度的影响远大于温度。当压力为 0 时,德拜温度随温度上升而降低的趋势最大;随着压力增大,德拜温度对温度的敏感度逐渐降低。在相同温度和压力的情况下,德拜温度由高到低依次为 CP-PTO>TP-PTO>PP-PTO,换言之 CP-PTO 共价键最强,PP-PTO 共价键最弱,这与前文晶体结构和弹性力学分析是一致的。

熵是衡量物质系统混乱程度的量度。图 6 是 PTO 熵在不同压力和温度下的变化趋势。在相同的压力下,三种化合物随温度升高,熵持续增大,且在高温下增大趋势逐渐减缓。在同一温度下,熵随着压力的增大而降低。引起熵升降的原因与 PTO 原子间振动相关<sup>[28]</sup>,压力使 Pb、Ti、O 原子的振动幅度降低,从而使熵减小。横向对比可以发现,与 TP-PTO 和 CP-PTO 相比,PP-PTO 体积最大但熵却最小,表明 PP-PTO 原子振动相对较弱,系统混乱度较低。

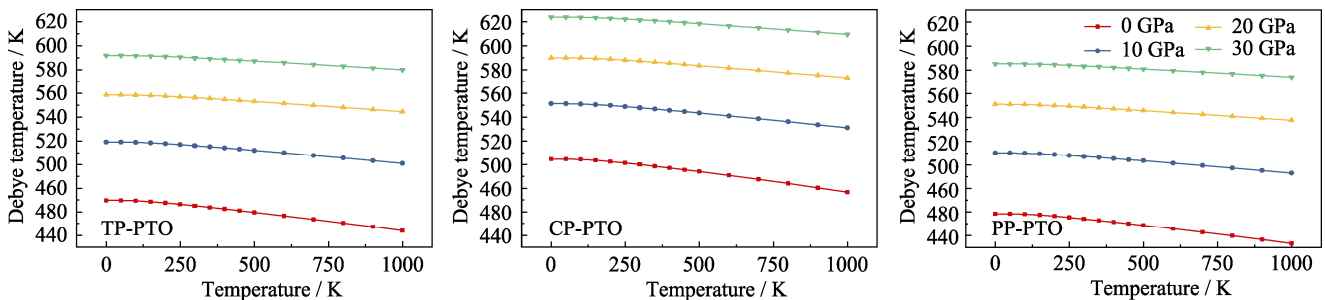


图 5 TP-PTO、CP-PTO 和 PP-PTO 的德拜温度随压力和温度的变化曲线

Fig. 5 Variation of Debye temperatures of TP-PTO, CP-PTO and PP-PTO with pressure and temperature

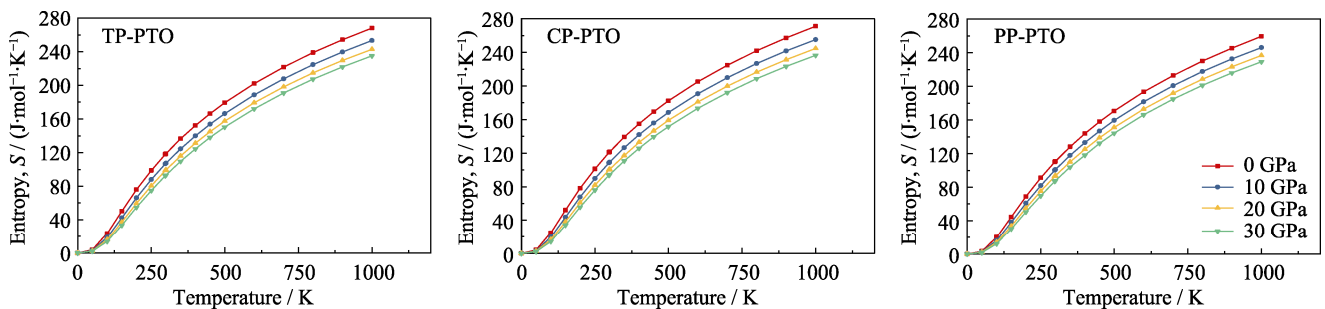


图 6 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 的熵(S)随压力和温度的变化曲线

Fig. 6 Entropies (S) of TP-PTO, CP-PTO and PP-PTO as a function of pressure and temperature

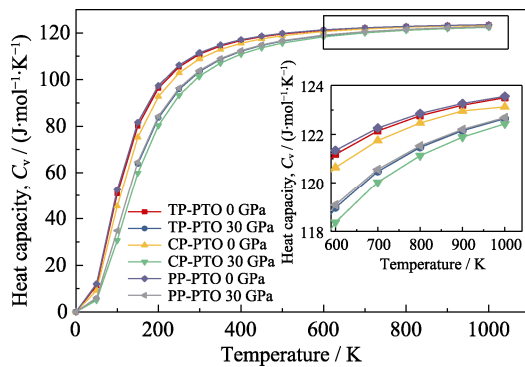


图 7 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 定容热容  $C_v$  随压力和温度的变化

Fig. 7 Pressure- and temperature-dependent heat capacities at constant volumes ( $C_v$ ) of TP-PTO, CP-PTO and PP-PTO

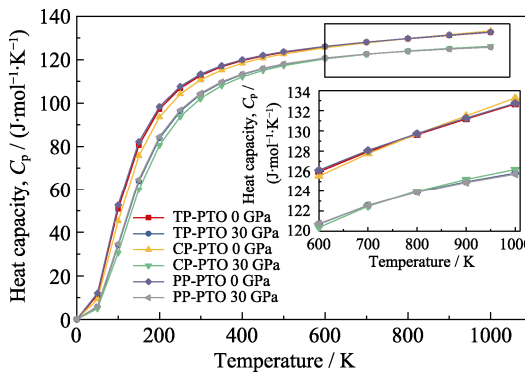


图 8 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 定压热容 ( $C_p$ ) 随压力和温度的变化

Fig. 8 Pressure- and temperature-dependent heat capacities at constant pressures ( $C_p$ ) of TP-PTO, CP-PTO and PP-PTO

热容包括定容热容  $C_v$  和定压热容  $C_p$ , PTO 的  $C_v$  和  $C_p$  随压力和温度的变化分别如图 7 和图 8 所示。由于其压力在 0~30 GPa 范围内变化趋势是一致的, 为了简洁清晰, 只选取 0 和 30 GPa 两个压力点。在温度相同的条件下, 三种结构的  $C_v$  和  $C_p$  均随压力增大而减小。当温度  $0 < T < 300$  K 时,  $C_v$  和  $C_p$  随着温度升高而急剧升高。当温度  $T > 300$  K,  $C_p$  随着温度升高仍缓慢上升; 而  $C_v$  则是达到杜隆-珀蒂极限, 其上升率趋于 0。相同压力和温度且处于低温的条件下, TP-PTO 和 PP-PTO 具有相对较高的  $C_v$  和  $C_p$ , 但总的来说三种结构热容相差不大。

### 3 结论

本研究采用第一性原理方法计算分析了压力对 TP-PTO、CP-PTO、PP-PTO 晶体结构、电子结构、力学性能、热力学的影响。主要结论如下:

1) 形成焓反映了 PTO 的结构稳定性, 三种相的稳定性按 TP-PTO > CP-PTO > PP-PTO 依次降低。随着压力增大, PTO 的可压缩性逐渐降低, 且可压缩性按

PP-PTO > TP-PTO > CP-PTO 依次降低。

2) PTO 的带隙随压力增加而变窄, 且 TP-PTO 在 20 GPa 下由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体。TDOS 分析表明 PTO 的共价键随压力增大而增强。

3) PTO 在 0~30 GPa 下未发生相变, 是力学稳定的, 且具有各向异性。随着压力增加, PTO 的抗体积变形、抗剪切变形能力、刚性、可塑性均有所提升, 而各向异性则是先降低后上升。

4) PTO 的德拜温度随温度升高而降低, 随着压力增大而增大, 而 PTO 的熵随温度和压力的变化则相反。相同压力和温度下, PP-PTO 的德拜温度和熵最小, 表明其共价键强度与系统混乱度也最低。PTO 的  $C_v$  和  $C_p$  均随着压力升高而降低, 随着温度上升而增大, 其中 TP-PTO、PP-PTO 具有相对大的热容。

### 参考文献:

- [1] ZHANG S, LI F. High performance ferroelectric relaxor- $\text{PbTiO}_3$  single crystals: status and perspective. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**: 031301.
- [2] HUANG J, ZHANG X W, ZHAO C, *et al.* Research status of modification of lead titanate series functional ceramics and application of modified ceramics. *Materials for Mechanical Engineering*, 2021, **45**(6): 94–98.
- [3] ZHANG S, LI F, JIANG X, *et al.* Advantages and challenges of relaxor- $\text{PbTiO}_3$  ferroelectric crystals for electroacoustic transducers—a review. *Progress in Materials Science*, 2015, **68**: 1–66.
- [4] KUROIWA Y, AOYAGI S, SAWADA A, *et al.* Structural study of perovskite-type fine particles by synchrotron radiation powder diffraction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, **69**(3): 933–938.
- [5] WATTANASARN H, SEETAWAN T. Elastic properties and Debye temperature of Zn doped  $\text{PbTiO}_3$  from first principles calculation. *Integrated Ferroelectrics*, 2014, **155**(1): 59–65.
- [6] PANDECH N, SARASAMAK K, LIMPIJUMNONG S. Sound velocities and elastic properties of  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZrO}_3$  under pressure: first principles study. *Ceramics International*, 2013, **39**: S277–S281.
- [7] YASEEN M, AMBREEN H, MEHMOOD R, *et al.* Investigation of optical and thermoelectric properties of  $\text{PbTiO}_3$  under pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 2021, **615**: 412857.
- [8] REN Z, XU G, LIU Y, *et al.*  $\text{PbTiO}_3$  nanofibers with edge-shared  $\text{TiO}_6$  octahedra. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(16): 5572–5573.
- [9] LIU Y, NI L H, REN Z H, *et al.* First-principles study of structural stability and elastic property of pre-perovskite  $\text{PbTiO}_3$ . *Chinese Physics B*, 2012, **21**(1): 352–356.
- [10] ZHOU M J, WANG Y, JI Y, *et al.* First-principles lattice dynamics and thermodynamic properties of pre-perovskite  $\text{PbTiO}_3$ . *Acta Materialia*, 2019, **171**: 146–153.
- [11] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [12] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, *et al.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 2008, **100**(13): 136406.

- [13] LIU Y, NI L H, XU G, *et al.* Phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  under pressure studied by the first-principles method. *Physica B-Condensed Matter*, 2008, **403(21/22)**: 3863–3866.
- [14] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14(11)**: 2717–2744.
- [15] PERDEW J P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 1986, **33(12)**: 8822–8824.
- [16] LAASONEN K, PASQUARELLO A, CAR R, *et al.* Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 1993, **47(16)**: 10142–10153.
- [17] FISCHER T H, ALMLÖF J. General methods for geometry and wave function optimization. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96(24)**: 9768–9774.
- [18] LONG J, YANG L, WEI X. Lattice, elastic properties and Debye temperatures of  $\text{ATiO}_3$  (A=Ba, Ca, Pb, Sr) from first-principles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **549**: 336–340.
- [19] ZHANG Y, SUN J, PERDEW J P, *et al.* Comparative first-principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA. *Physical Review B*, 2017, **96**: 035143.
- [20] NELMES R J, KUHS W F. The crystal structure of tetragonal  $\text{PbTiO}_3$  at room temperature and at 700 K. *Solid State Communications*, 1985, **54(8)**: 721–723.
- [21] ALAHMED Z, FU H X. First-principles determination of chemical potentials and vacancy formation energies in  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ . *Physical Review B*, 2007, **76(22)**: 224101.
- [22] NIU P J, YAN J L, XU C Y. First-principles study of nitrogen doping and oxygen vacancy in cubic  $\text{PbTiO}_3$ . *Computational Materials Science*, 2015, **98**: 10–14.
- [23] WEN Z, ZHAO Y, LI J, *et al.* Phase stability and thermo-physical properties of nickel-aluminum binary chemically disordered systems via first-principles study. *Metals and Materials International*, 2021, **27(6)**: 1469–1477.
- [24] JIAO Z Y, YANG J F, ZHANG X Z, *et al.* Theoretical investigation of elastic, electronic, and optical properties of zinc-blende structure GaN under high pressure. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60(11)**: 534–541.
- [25] HOSSEINI S M, MOVLAROOY T, KOMPANY A. First-principle calculations of the cohesive energy and the electronic properties of  $\text{PbTiO}_3$ . *Physica B: Condensed Matter*, 2007, **391(2)**: 316–321.
- [26] SHI Y J, DU Y L, CHEN G, *et al.* First principle study on phase stability and electronic structure of YCu. *Physics Letters A*, 2007, **368(6)**: 495–498.
- [27] HU Q M, YANG R, XU D S, *et al.* Energetics and electronic structure of grain boundaries and surfaces of B- and H-doped  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . *Physical Review B*, 2003, **67(22)**: 224203.
- [28] GUO F, ZHOU X, LI G, *et al.* Structural, mechanical, electronic and thermodynamic properties of cubic TiC compounds under different pressures: a first-principles study. *Solid State Communications*, 2020, **311**: 113856.
- [29] ZAMETIN V I. Absorption edge anomalies in polar semiconductors and dielectrics at phase transitions. *Physica Status Solidi (B)*, 1984, **124(2)**: 625–640.
- [30] LEITE E R, SANTOS L P S, CARRENO N L V, *et al.* Photoluminescence of nanostructured  $\text{PbTiO}_3$  processed by high-energy mechanical milling. *Applied Physics Letters*, 2001, **78(15)**: 2148–2150.
- [31] REN Z, JING G, LIU Y, *et al.* Pre-perovskite nanofiber: a new direct-band gap semiconductor with green and near infrared photoluminescence. *RSC Advances*, 2013, **3(16)**: 5453–5458.
- [32] YANG A C M. Measurements of equi-biaxial stress in adhered polyimide films by tilted beam polarized light microscopy. *Materials Chemistry and Physics*, 1995, **41(2)**: 150–153.
- [33] DAI S, LIU W. First-principles study on the structural, mechanical and electronic properties of  $\delta$  and  $\gamma'$  phases in Inconel 718. *Computational Materials Science*, 2010, **49(2)**: 414–418.
- [34] KALINICHEV A G, BASS J D, SUN B N, *et al.* Elastic properties of tetragonal  $\text{PbTiO}_3$  single crystals by brillouin scattering. *Journal of Materials Research*, 1997, **12(10)**: 2623–2627.
- [35] LI Z, GRIMSDITCH M, FOSTER C M, *et al.* Dielectric and elastic properties of ferroelectric materials at elevated temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, **57(10)**: 1433–1438.
- [36] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952, **65(5)**: 349–354.
- [37] VOIGT W. Ueber die beziehung zwischen den beiden elasticitätsconstanten isotroper körper. *Annalen der Physik*, 1889, **274(12)**: 573–587.
- [38] WANG H J, SU X P, SUN S P, *et al.* First-principles calculations to investigate the anisotropic elasticity and thermodynamic properties of  $\text{FeAl}_3$  under pressure effect. *Results in Physics*, 2021, **26**: 104361.
- [39] ZHANG R, GAO P, WANG X, *et al.* Pressure and temperature dependence of structural and elastic properties of FeSe superconductor by first-principles calculation. *Cryogenics*, 2019, **102**: 28–34.
- [40] PENG J H, TIKHONOV E. Vacancy on structures, mechanical properties and electronic properties of ternary Hf-Ta-C system: a first-principles study. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(1)**: 51–57.
- [41] RANGANATHAN S I, OSTOJA-STARZEWSKI M. Universal elastic anisotropy index. *Physical Review Letters*, 2008, **101(5)**: 055504.
- [42] BLANCO M A, FRANCISCO E, LUAÑA V. Gibbs: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 2004, **158(1)**: 57–72.
- [43] OTERO-DE-LA-ROZA A, ABBASI-PÉREZ D, LUAÑA V. Gibbs 2: a new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications*, 2011, **182(10)**: 2232–2248.