

超高压下钙钛矿材料铁电峰值行为研究*

管豪毅, 周志宏, 李亚兰, 梁英, 田晓宝

(四川大学 建筑与环境学院, 成都 610065)

(我刊青年编委田晓宝来稿)

摘要: 压力能够显著影响钙钛矿铁电材料的晶体结构和功能特性,且对相变温度的影响相对较小,是能比较有效地改善材料的介电和铁电性质的手段.该文利用基于第一性原理的分子动力学方法,探究了钛酸钡(BTO)单晶在常压至 150 GPa 静水压力区间的铁电性演变规律.结果表明,BTO 单晶的铁电性随着压力的增加呈现出非单调的变化趋势,表现为先减弱、后增强,最后完全消失,并在 42 GPa 处出现峰值现象,其原因是压力导致的原子间距减小影响了长程 Coulomb 力与短程电子斥力的平衡,研究揭示的 BTO 单晶在超高静水压力环境下的铁电性变化规律,为未来钙钛矿材料在器件领域中的应用提供了理论基础,并为实验领域研究 BTO 铁电性的超高压行为提供了理论指导.

关键词: 分子动力学; BTO; 超高压; 铁电性

中图分类号: O32; O521 **文献标志码:** A **DOI:** 10.21656/1000-0887.450192

Ferroelectric Peak Behaviors of Perovskite Materials Under Ultra-High Pressure

GUAN Haoyi, ZHOU Zhihong, LI Yalan, LIANG Ying, TIAN Xiaobao

(College of Architecture & Environment, Sichuan University,
Chengdu 610065, P.R.China)

(Contributed by TIAN Xiaobao, M.AMM Youth Editorial Board)

Abstract: Pressure has significant influences on the crystal structures and functional properties of perovskite ferroelectric materials, but relatively minor impact on the phase transition temperature, and can serve as an effective means to enhance the dielectric and ferroelectric properties of these materials. Molecular dynamics simulations were conducted based on the first principles to explore the evolution of ferroelectricity in barium titanate (BTO) single crystals subjected to hydrostatic pressures ranging from the atmospheric pressure to 150 GPa. The findings demonstrate that, a non-monotonic trend of the ferroelectricity of BTO occurs with the increase of the pressure. The ferroelectric first weakens, then intensifies, and finally disappears, with a peak at 42 GPa. This behavior can be attributed to the pressure-induced reduction in atomic spacings. This reduction disrupts the delicate balance between long-range Coulomb forces and short-range electron repulsions. The findings elucidate

* 收稿日期: 2024-07-01; 修订日期: 2024-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(12372154);国家重点研发计划(J2019-III-0010-0054);四川省科技计划(2024NSFSC0430)

作者简介: 管豪毅(1995—),男,硕士(E-mail: 1336799042@qq.com);

田晓宝(1985—),男,教授,博士,博士生导师(通讯作者. E-mail: xbtian@scu.edu.cn).

引用格式: 管豪毅,周志宏,李亚兰,梁英,田晓宝.超高压下钙钛矿材料铁电峰值行为研究[J].应用数学和力学,2024,45(10):1313-1319.

the ferroelectric behavior of BTO single crystals under ultra-high hydrostatic pressure, providing a theoretical foundation for their future applications to devices and offering valuable theoretical guidance for experimental investigations of BTO ferroelectricity under ultra-high pressures.

Key words: molecular dynamics; BaTiO₃; ultra-high pressure; ferroelectricity

0 引言

自然界中存在着多种极端环境,如高压、高温、高辐射强度等。其中,高压作为一种重要的热力学参数,与温度一样,是影响材料结构和性能的关键因素之一。在高压条件下,材料内部的基本粒子结构相互作用由于距离缩短而显著增强,原子电荷也可能发生随之产生的畸变,导致相变或出现特殊的材料特性。高压材料改性被认为是未来最具潜力的研究方向之一,也是超高压物理领域的研究热点。

功能材料的高压改性一直是高压物理的难题,其多元组分、复杂精细的功能特征为超高压材料改性提供了新的机制和应用可能。钛酸钡(BTO)作为典型的 ABO₃型铁电材料,具有良好的介电性能、铁电性能、压电性能,被广泛应用于传感器、存储器等领域。

1966年, Samara 研究了 BTO 单晶的介电常数与压力和温度的变化关系,结果表明,当压力为 1.7 GPa 时, BTO 单晶的铁电-顺电相变温度减小至 20 °C^[1-2]。随后, Ishidate 等在 1997 年通过测试 BTO 单晶的介电常数,确定了其温度-压力相图。结果表明,在 0~8 GPa 的压力范围内, BTO 单晶发生了三次结构相变,即立方相-四方相-正交相-三方相的连续相变,且从铁电相到顺电相的相变温度约为 27 °C,相变压力点约为 2.1 GPa^[3]。Venkateswaran 等在 1998 年通过测试 BTO 单晶的介电常数,确定了其温度-压力相图;研究发现存在两个相变点,分别为 2.1 GPa 和 5 GPa^[4]。

在理论计算方面,相关研究人员也对 BTO 在更高压力下的行为进行了研究。Kornev 等在 2005 年利用第一性原理研究发现, BTO 单晶随着压力的增加,其在 20 GPa 时为顺电相,但在 140 GPa 时又重新出现铁电相^[5]。Duan 等在 2012 年同样通过第一性原理对 BTO/PbTiO₃ 的超晶格开展了研究,结果表明,随着压力增加出现了铁电-顺电-铁电的连续相变^[6]。

上述研究表明,高压条件可以显著改变 BTO 晶体的结构和材料性能。目前,高压条件下的钙钛矿材料的铁电性研究主要集中在实验研究领域。实验通过将金刚石对顶砧(DAC)与原位高压技术相结合,可以了解材料在高压下的晶体结构、电学性能等性质的变化^[7-8]。然而,由于金刚石的特殊结构以及实验样品的尺寸受到限制,现有的测量方法已经不能满足人们研究小尺度样品的需求,实验上难以实现微纳米尺度下的高压研究。

分子动力学方法可以利用粒子之间的相互作用关系及粒子空间结构,计算演绎其热力学特征,可以很好地弥补微纳米尺度高压、超高压实验研究的不足。并且通过理论模拟研究钙钛矿铁电材料在超高压、微纳米尺度下的铁电性变化,也将是未来研究钙钛矿铁电材料的重要方向^[9-14]。

本文结合基于 shell 模型的分子动力学方法,在微纳米尺度下模拟 BTO 单晶从常压(0.1 MPa)加压至 150 GPa 的超高压行为,以期厘清 BTO 单晶在此过程中的铁电性变化规律,得到微纳米尺度的 BTO 单晶的高压行为。

1 计算模型

Shell 模型将带电的粒子给等效化为两个部分:带正电且带全部质量的核和带负电不带质量的壳。使用 harmonic 弹性势能来描述内部的相互作用:

$$E_1 = K_2(r - r_0)^2 + K_4(r - r_0)^4, \quad (1)$$

其中 E_1 用来描述 O²⁻ 和 Ti⁴⁺ 内部的相互作用, K_2, K_4 为与离子种类相关的常数, r 为当前位置, r_0 为原位置。而对于 BTO,其材料参数如表 1 所示,其中 particle 为粒子种类, C^*, S^* 为核、壳所带的电荷量。

壳与壳之间的键的短程作用可以使用 Buckingham 函数去描述:

$$E_2 = Q \exp\left(-\frac{r-r_0}{\rho}\right) - \frac{C}{(r-r_0)^6}, \quad (2)$$

其中 E_2 表示不同离子的壳之间的短程作用, Q 为电荷, ρ 为离子间键的距离, C 为与键种类相关的常数. 其具体参数如表 2 所示^[15-16].

表 1 粒子电荷与壳核相互作用参数

Table 1 Particle charges and shell-core interaction parameters

particle	$C^*/ e $	$S^*/ e $	$K_2/(eV \cdot \text{\AA}^{-2})$	$K_4/(eV \cdot \text{\AA}^{-4})$
Ba ²⁺	5.62	-3.76	251.8	0.0
Ti ⁴⁺	4.76	-1.58	322.0	500.0
O ²⁻	0.91	-2.59	31.0	3 000.0

表 2 短程相互作用势参数

Table 2 Short-range interaction potential parameters

interaction pair	Q/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/(eV \cdot \text{\AA}^6)$
Ba ²⁺ —O ²⁻	1 061.30	0.364 0	0.0
Ti ⁴⁺ —O ²⁻	3 769.93	0.255 8	0.0
O ²⁻ —O ²⁻	4 740.00	0.280 9	160.0

单个晶格的极化使用如下的公式计算^[17]:

$$P_{am} = \frac{1}{V_m} \left(\sum_i \sum_{v=1}^2 q_{ivm} r_{ivam} \right), \quad (3)$$

其中 a 是极化方向, v 代表壳核参数, m 为晶胞编号, i 为离子编号, q 为电荷数, r 为位移参数. 系统总的平均极化为

$$P_{am} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{8} q_{\text{corner},i} r_{\text{corner},i} + \frac{1}{4} q_{\text{ridge},i} r_{\text{ridge},i} + \frac{1}{2} q_{\text{surface},i} r_{\text{surface},i} + q_{\text{inner},i} r_{\text{inner},i} \right), \quad (4)$$

其中 corner、ridge、surface、inner 分别代表角、边、面、内部的参数. 通过式(3)和(4)就能得到每个晶格和总体的极化分量.

目前极化场的研究工具除了极化分量便是极化环量矩, 其公式为^[18]

$$g = \frac{1}{2N} \sum_i r_i \times P_i, \quad (5)$$

其中 N 为晶格数量, i 为离子编号, P_i 为极化分量, 极化环量矩代表了该区域极化的稳定性, 其数值稳定代表极化场构型的稳定.

本文采用基于 shell 模型的分子动力学方法, 模拟研究了 BTO 单晶在 0.1 MPa 至 150 GPa 的压强范围内其铁电性的变化. BTO 单晶初始模型的截面尺寸 (model size) 为 $25A_1 \times 25A_2 \times 25A_3$, 其中 A_1, A_2, A_3 分别为 [100]、[010]、[001] 方向的晶格常数, 边界条件 (boundary) 为周期性边界, 积分时间 (time) 为 0.1 fs.

2 超高压条件下的力电耦合行为

体积弹性模量是反映材料弹性性质的重要物理量, 通过分析体积压缩比 (V/V_0 , 其中 V 为模型体积, V_0 为初始模型体积) 随压强 (P) 的变化, 可以得到体积弹性模量的变化趋势, 从而反映分子动力学模拟结果中压力、体积等参数的状态. 本文对 BTO 单晶进行了从常压到 150 GPa 的加压模拟, 得到 V/V_0 - P 关系图, 如图 1 所示. 在 6 GPa 以下, 压力与体积压缩比呈线性关系; 在 6 GPa 以上, 压力与体积压缩比呈非线性关系, 模拟结果表明, 在加压过程中, 体积弹性模量随着压力的增大而不断增大, 体积改变量则不断减小, 这一现象符合超高压下物质的物态规律.

铁电材料具有典型的电滞回线效应, 电滞回线所包围的面积 (A) 越大, 表明其铁电性越强. 为了研究

BTO 单晶在 0.1 MPa 至 150 GPa 压力范围内的铁电性变化规律,本文对不同压力下的电滞回线进行了计算,计算起始值设为 0.1 MPa,以 10 GPa 为一个阶梯,共测量 16 个阶梯式压力值,最大值为 150 GPa,计算结果如图 2 所示.在 40 GPa 以下的压力范围内,随着压力从常压逐渐增大,电滞回线所包围的面积逐渐减小,这表明在 0.1 MPa 到 40 GPa 的压力范围内,BTO 单晶的铁电性随着压力的增大而逐渐减弱.当压力增加至 40 GPa 时,BTO 单晶的铁电性减小至最低值.然而,随着压力的继续增加,电滞回线所包围的面积却出现陡然增大;当压力增至 50 GPa 时,其电滞回线所包围的面积超过了常压时的值,如图 2(b) 和 2(e) 所示.当压力继续从 50 GPa 增加至 130 GPa 时,电滞回线所包围的面积恢复了随着压力增大而减小的规律,当压力超过 130 GPa 时,电滞回线所包围的面积逐渐减小至 0,这表明 BTO 单晶的铁电性完全消失,转变为纯介电材料.继续将压力从 130 GPa 增加至 150 GPa,BTO 单晶始终保持纯介电特性,处于无铁电性的顺电相.

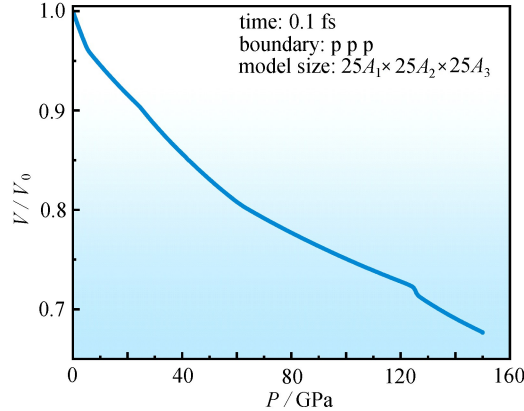


图 1 0.1 MPa~150 GPa 区间 BTO 单晶的 V/V_0 - P 图

Fig. 1 The V/V_0 - P curve of the BTO single crystal with the pressure increasing from 0.1 MPa to 150 GPa

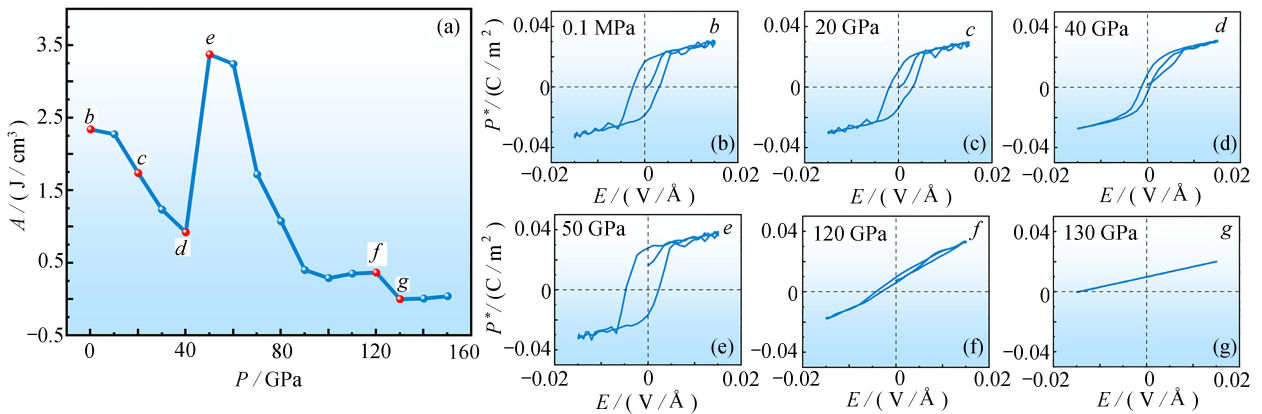


图 2 0.1 MPa~150 GPa 区间电滞回线包围的面积变化规律

Fig. 2 The trends of the area enclosed by the electric hysteresis loop with the pressure increasing from 0.1 MPa to 150 GPa

分析 0.1 MPa 至 40 GPa 压力范围内 BTO 晶体结构的形态发现,其粒子间的平衡间距发生改变,导致晶体内部的长程 Coulomb 力和短程电子斥力之间的平衡受到影响,体积压缩导致短程斥力显著增强,最终导致铁电性减弱^[19].然而,当压力达到某个临界值后,铁电性会再次增强,例如在 40 GPa 至 50 GPa 的压力区间内出现了一个峰值区间^[20].为了更详细地研究 40 GPa 至 50 GPa 压力区间内的铁电性变化,本文将计算起始值设为 40 GPa,以 1 GPa 为一个阶梯,共计算了 11 个阶梯式压力值,最大值为 50 GPa,计算结果如图 3 所示.在 40~42 GPa 压力区间内,电滞回线所包围的面积呈线性增加趋势,在 42 GPa 时铁电性达到峰值,表明在此压力范围内铁电性随着压力的增大而线性增大.在 42~43 GPa 压力区间内,BTO 单晶的电滞回线所包围的面积略有减小,表明铁电性有所减弱.在 43 GPa 至 50 GPa 压力范围内,电滞回线所包围的面积基本保持不变,

表明此压力区间对铁电性没有明显影响,这一现象可能是由于压力增大导致体积弹性模量增大所致.当压力增大到一定程度时,粒子间的间距压缩到足够小,难以继续压缩,最终导致体积改变量较小,使得铁电性保持不变.

上述计算揭示了 BTO 单晶在大部分压强区间的铁电性变化规律,但在第一个最小值(40 GPa)和最大值(42 GPa)之间的铁电性变化规律仍需进一步研究.为了更详细地研究该区间内的特征,进一步细化计算模型.在 40~42 GPa 区间内采用相同方法,计算起始值设为 40 GPa,以 0.2 GPa 为一个阶梯,共测量 11 个阶梯式压力值,最大值为 42 GPa,计算结果如图 4 所示.分析结果显示,BTO 单晶在 40~40.6 GPa 区间内铁电性基本保持不变,随后从 40.6 GPa 开始,铁电性逐渐增大,直至在 42 GPa 时铁电性达到峰值.

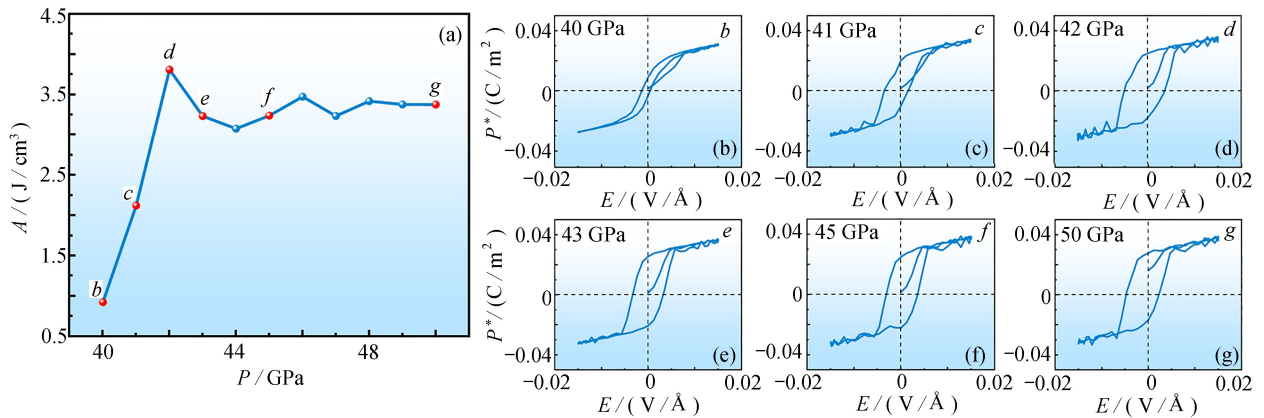


图 3 40~50 GPa 区间电滞回线包围的面积变化规律

Fig. 3 The trends of the area enclosed by the electric hysteresis loop with the pressure increasing from 40 GPa to 50 GPa

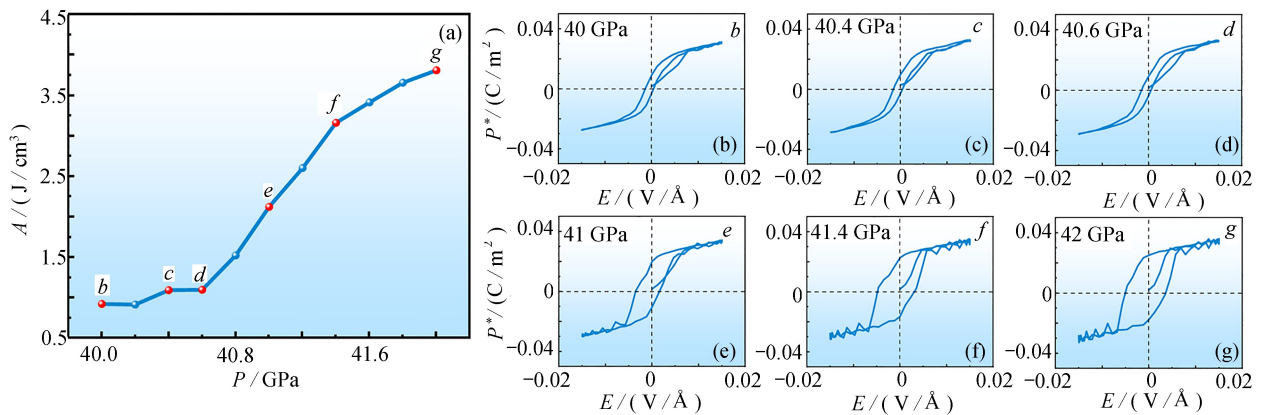


图 4 40~42 GPa 区间电滞回线包围的面积变化规律

Fig. 4 The trends of the area enclosed by the electric hysteresis loop with the pressure increasing from 40 GPa to 42 GPa

综上所述,本文完整地展现了 BTO 单晶从 0.1 MPa~150 GPa 压力范围内的铁电性演化规律.在微纳米尺度下模拟了 BTO 单晶从常压加压至 150 GPa 的超高压行为,揭示了 BTO 单晶在此加压过程中的铁电性变化规律.计算结果表明:BTO 单晶的铁电性在常压至 40 GPa 的压强区间内逐渐减弱,并在 40 GPa 达到第一个最小值.随后,在 40~40.6 GPa 压力区间内,铁电性保持稳定,呈现弱铁电性特征.在 40.6~42 GPa 压力区间内,BTO 单晶的铁电性近似线性增加,并在 42 GPa 达到峰值,且其铁电性强度超过常压状态.在 43 GPa 时,铁电性略微下降,但在 43~50 GPa 压力区间内保持稳定不变,且铁电性强度仍然较高.当压力超过 50 GPa 后,BTO 单晶的铁电性呈现出随压力增大而减小的趋势.在压力超过 130 GPa 后,铁电性逐渐减弱直至完全消失,最终转变为完全介电材料.

3 结 论

本文利用基于第一性原理的分子动力学方法,探究了 BTO 单晶在常压至 150 GPa 静水压强范围内铁电性的演变规律.结果表明,BTO 单晶的铁电性随着压力的增加呈现出非单调的变化趋势,表现为先减弱、后增强,最后完全消失,并在变化过程中出现多个铁电峰值.这种现象与压力的作用机制密切相关:压力改变了晶体内部原子间距,进而影响了长程 Coulomb 力和短程电子斥力之间的平衡,体积压缩导致短程电子斥力显著增强,最终导致铁电性的降低.本文揭示了 BTO 单晶在超高静水压力环境下的铁电性变化规律,并发现了多个铁电峰值的存在,这为未来钙钛矿材料在器件领域中的应用提供了理论基础,并为实验上研究 BTO 铁电性的超高压行为提供了理论指导.

参考文献(References):

- [1] SAMARA G A. Pressure and temperature dependences of the dielectric properties of the perovskites BaTiO₃ and SrTiO₃[J]. *Physical Review*, 1966, **151**(2): 378.
- [2] 肖长江, 窦志强. 钙钛矿铁电体在超高压下的相变研究进展[J]. 人工晶体学报, 2018, **47**(1): 194-199.(XIAO Changjiang, DOU Zhiqiang. Research progress of phase transition of perovskite ferroelectric under super-high pressure[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, **47**(1): 194-199.(in Chinese))
- [3] ISHIDATE T, ABE S, TAKAHASHI H. Phase diagram of BaTiO₃[J]. *Physical Review Letter*, 1997, **78**(12): 2397-2400.
- [4] VENKATESWARAN U D, NAIK V M, NAIK R. High-pressure Raman studies of polycrystalline BaTiO₃[J]. *Physical Review B*, 1998, **58**(21): 14256-14260.
- [5] KORNEV I A, BELLAICHE L, BOUVIER P, et al. Ferroelectricity of perovskites under pressure[J]. *Physical Review Letters*, 2005, **95**(19): 196804.
- [6] DUAN Y, TANG G, CHEN C, et al. First-principles investigations of ferroelectricity and piezoelectricity in BaTiO₃/PbTiO₃ superlattices[J]. *Physical Review B*, 2012, **85**(5): 054108.
- [7] 黄艳萍, 黄晓丽, 崔田. 原位高压测试技术在高压结构及性质研究中的应用[J]. 物理, 2019, **48**(10): 650-661.(HUANG Yanping, HUANG Xiaoli, CUI Tian. Techniques for in-situ measurement of crystal structure and properties under high pressure[J]. *Physics*, 2019, **48**(10): 650-661.(in Chinese))
- [8] 周晓玲, 王潘. 高压力学方法及研究进展[J]. 高压物理学报, 2023, **37**(5): 3-10.(ZHOU Xiaoling, WANG Pan. Methods and research progress in high pressure mechanics[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2023, **37**(5): 3-10.(in Chinese))
- [9] ARAB F, KANOUNI F, SERHANE R, et al. Electromechanical sensitivity of ZnO thin films at high-pressure regime for SAW strain sensor applications[J]. *Materials Today Communications*, 2024, **38**: 107719.
- [10] GAO J, XU Z, ZHANG C, et al. Hydrostatic pressure dependence of dielectric, elastic, and piezoelectric properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33PbTiO₃ ceramic[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(9): 2946-2950.
- [11] PENG P, NIE H, GUO W, et al. Pressure-induced ferroelectric-relaxor phase transition in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(5): 2569-2577.
- [12] XIE M, NIE H, WANG G, et al. Enhanced pressure-driven force-electric conversion effect for (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ ferroelectric ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(2): 1210-1219.
- [13] TANG M, HU L, WU Y, et al. Electromechanical properties of [001]-textured Mn-PMN-PZT ceramics under hydrostatic pressure[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(2): 1042-1051.

- [14] CHEN Y, WANG H, LOU X, et al. Vortex domain structures induced by strain gradient reduce ferroelectric brittleness[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2023, **39**(5): 422428.
- [15] SEPLIARSKY M, ASTHAGIRI A, PHILLIPOT S R, et al. Atomic-level simulation of ferroelectricity in oxide materials[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005, **9**(3): 107-113.
- [16] TINTE S, STACHIOTTI M G, SEPLIARSKY M, et al. Atomistic modelling of BaTiO₃ based on first-principles calculations[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, **11**(48): 9679-9690.
- [17] SANG Y, LIU B, FANG D. The size and strain effects on the electric-field-induced domain evolution and hysteresis loop in ferroelectric BaTiO₃ nanofilms[J]. *Computational Materials Science*, 2008, **44**(2): 404-410.
- [18] 田晓宝. 铁电体极化畴与力电耦合性能的分子动力学模拟[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.(TIAN Xiaobao. Atomistic simulation of domain structures and electromechanical coupling responses in ferroelectric[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013. (in Chinese))
- [19] 关嘉怡, 张刚华, 曾涛, 等. 利用高压手段调控铁电材料结构与性能的研究进展[J]. 材料导报, 2022, **36**(12): 5-12.(GUAN Jiayi, ZHANG Ganghua, ZENG Tao, et al. Research progress in high pressure on tuning the structural and physical properties of ferroelectric materials[J]. *Materials Reports*, 2022, **36**(12): 5-12. (in Chinese))
- [20] 肖长江. 钙钛矿铁电体在超高压下的铁电重现[J]. 材料导报, 2019, **33**(7): 1163-1168.(XIAO Changjiang. Ferroelectricity reentrance of perovskite ferroelectric under ultra-high pressure: an overview[J]. *Materials Reports*, 2019, **33**(7): 1163-1168.(in Chinese))