

# 应力作用下铁电超晶格 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的结构 和极化的第一性原理研究\*

朱振业<sup>1)†</sup> 王彪<sup>1,2)†</sup> 郑跃<sup>1)</sup> 王海<sup>1)</sup> 李青坤<sup>1)</sup> 李晨亮<sup>1)</sup>

1) 哈尔滨工业大学航天学院, 哈尔滨 150001)

2) 中山大学理工学院光电材料和技术国家重点实验室, 光电功能复合材料所, 广州 510275)

(2006 年 11 月 21 日收到, 2007 年 3 月 7 日收到修改稿)

通过第一性原理计算, 研究了在不同应力作用下铁电超晶格  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  的结构以及自发极化的变化. 结果显示, 在应力作用下, 晶格发生变形, 并且沿着  $c$  轴在 Ti 原子和 O 原子之间电荷发生传输. 随着应力的增加, 超晶格中各类原子沿着  $c$  轴的位移都会有不同程度上的增加, 造成了铁电超晶格的自发极化不断提高. 此外, 在该模型中, 通过变化所施加的应力, 可以控制超晶格的极化性质.

关键词: 点阵扭曲, 应力, 极化, 电荷传输

PACC: 7115M, 7730, 8230F

## 1. 引言

人工铁电超晶格材料已经引起了广泛的关注, 其性质大大优越于单一的铁电材料. 目前, 各种各样的铁电超晶格材料已经被制备出来, 例如  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ <sup>[1-4]</sup>,  $\text{KTaO}_3/\text{KNbO}_3$ <sup>[5]</sup>,  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ <sup>[3-6]</sup>,  $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ <sup>[7,8]</sup>,  $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ <sup>[9]</sup> 以及  $\text{PbZrO}_3/\text{BaZrO}_3$ <sup>[10]</sup> ( $\text{SrTiO}_3$ )( $\text{BaTiO}_3$ )( $\text{CaTiO}_3$ )<sup>[11]</sup> 等等. 其中  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  超晶格是研究最多的一种, 因为实验和理论已经证实, 相对于铁电材料  $\text{BaTiO}_3$ , 它的极化性质和介电性质都得到了大大的提高<sup>[1-4]</sup>.

在以前的研究中, 铁电超晶格一般都生长在衬底上, 例如  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{SrRuO}_3$  等等. 在衬底和超晶格之间晶格不匹配产生了大的应力, 这种应力是影响超晶格材料的性质的一个主要因素, 而且很难被控制. 本文拟采用第一性原理方法, 对应力作用下的铁电超晶格  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  (BST) 的结构和极化性质进行研究.

## 2. 模型及计算方法

Granzow 等<sup>[12]</sup> 已经设计了一种实验方法研究了

PZT 陶瓷在应力下的极化和压电性质<sup>[12]</sup>. 根据 Granzow 的实验方法, 设计了一个模型, 如图 1 所示. 在该模型中, 一个高强度的圆柱形钢管里面包含有一个高压的聚乙烯管子, 在聚乙烯管子里面放有一个 BST 超晶格细棒. 当轴向应力  $\sigma_z$  施加在聚乙烯管上的时候, 聚乙烯管子的横向扩张将使 BST 细棒受到了一个径向应力  $\sigma_r$ . 聚乙烯的泊松比  $\nu$  等于 0.48. 根据公式  $\sigma_r = \frac{\nu}{1-\nu}\sigma_z$ , 得到  $\sigma_r = 0.9\sigma_z$ .

采用了局域密度近似下的第一性原理密度泛函理论计算, 运用了 PWSCF 软件包<sup>[13]</sup>. 交换-相关能采用了 Perdew-Zunger 参数化的 Ceperley-Alder 公式求解. 原子赝势采用了 Vanderbilt 超软势<sup>[14]</sup>, Ba 原子的 6s 和 6p 电子, Ti 原子的 3s, 3p, 3d 和 4s 电子, Sr 原子的 4s, 4p, 5s 电子, 以及 O 原子的 2s 和 2p 电子被当作价电子. 动能的截断半径为 680 eV. 在布里渊区的积分采用 Monkhorst-Pack 方法,  $K$  点网格为  $6 \times 6 \times 3$ <sup>[15,16]</sup>. 自发极化的计算采用 berry-phase 方法<sup>[17]</sup>.

假设在零应力下 BST 超晶格被认为是理想的双层钙钛矿结构, 如图 2 所示. 先确定了  $\text{BaTiO}_3$  以及  $\text{SrTiO}_3$  立方相的点阵参数  $a_{\text{BT}} = 0.3944 \text{ nm}$ ,  $a_{\text{ST}} = 0.3855 \text{ nm}$ , 而实验值分别是 0.3994, 0.3905 nm, 这小

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10572155, 10172030 和 50232030) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: coldwind1978@yahoo.com.cn, wangbiao@mail.sysu.edu.cn

于 1.5% 的误差是局域密度近似造成的典型误差. 中心对称结构 BST 的平衡点阵参数 0.3899 nm. 假设超晶格 BST 的堆叠方向是沿着坐标 z 轴, 并且 BST 细棒受力均匀. 当施加应力时, BST 晶胞的原子在空间群 p 4 mm 里沿着 [001] 方向优化, 直到 Hellmann-Feynman 力小于  $5.0 \times 10^{-5}$  eV/nm. 在水平方向上的晶格参数保持不变, 沿着 c 轴方向的晶格参数允许变化.

各个原子的玻恩有效电荷计算采用了密度泛函微扰理论<sup>[18]</sup>, 原子的玻恩有效电荷可以表示为

$$Z_{ia\beta}^* = - \frac{\partial^2 E}{\partial d_{ia} \partial \epsilon_{\beta}} \quad (1)$$

在这里 E 是系统的总能量,  $d_{ia}$  是原子 i 沿着卡迪尔坐标  $\alpha$  方向的位移,  $\epsilon_{\beta}$  是沿着卡迪尔坐标  $\beta$  方向的电场.

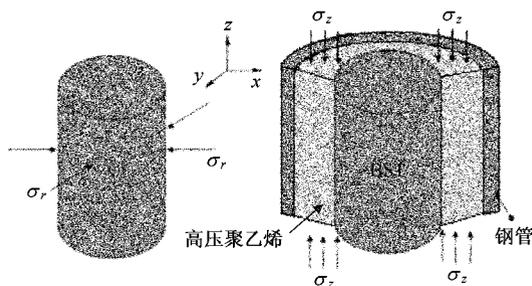


图 1 对超晶格 BST 施加应力的模型截面图

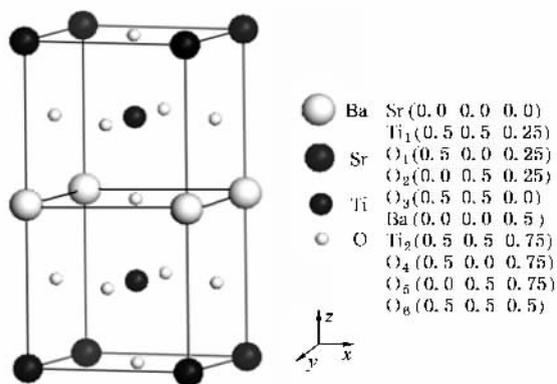


图 2 理想的双层钙钛矿 BST 超晶格晶体结构示意图

### 3. 结果和讨论

#### 3.1. 应力作用下的 BST 原子结构

在图 3 中, 随着施加应力  $\sigma_z$  从 0.1 GPa 增加到 5.5 GPa, 第一层中的 Ti<sub>1</sub> 原子的位移只有微小的增加, O<sub>1</sub> 和 O<sub>3</sub> 原子的位移增大比较明显, 但是氧原子

的位移方向与 Ti<sub>1</sub> 原子相反. 图 3 和图 4 中离子位移以晶胞矢量为单位. 在图 4 中, 随着应力  $\sigma_z$  的增加, 第二层 Ti<sub>2</sub> 和 O<sub>6</sub> 原子的位移都有明显的增加, O<sub>4</sub> 原子的位移会从正向变化到反向. 从图 4 和图 5 的比较可以发现, 所有的 O 原子的位移随着应力的增加都有向负方向偏移的趋势; Ti<sub>2</sub> 原子的位移明显比 Ti<sub>1</sub> 原子大, 而且方向相反, 第一层和第二层的铁电性会发生相互抵消, 但是由于 Ti<sub>2</sub> 原子的位移远大于 Ti<sub>1</sub> 原子的位移, BST 超晶格仍然表现出铁电性, 介于铁电相和反铁电相之间, 是一种亚铁电相.

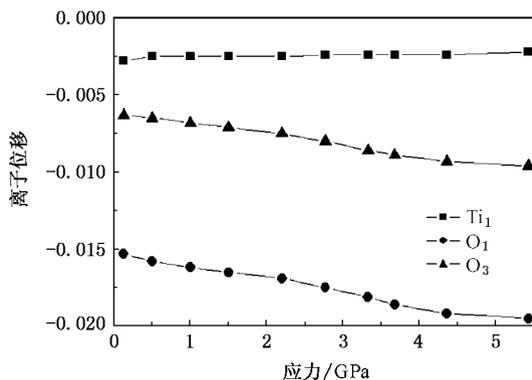


图 3 应力作用下 BST 超晶格第一层原子沿着 [001] 方向的位移

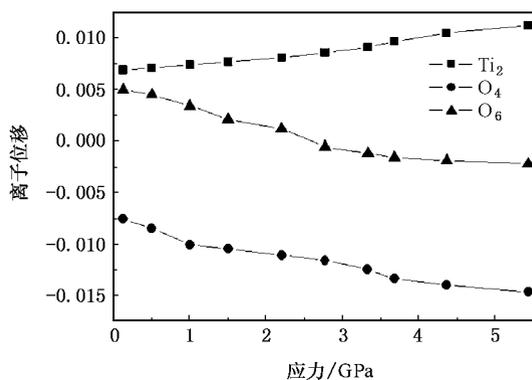


图 4 应力作用下 BST 超晶格第二层原子沿着 [001] 方向的位移

#### 3.2. 应力作用下 BST 中原子的玻恩有效电荷

图 5 和图 6 表示在不同应力作用下 BST 各个原子的玻恩有效电荷  $Z_{i,zz}^*$  ( $i$  代表原子种类). 在图 5 中, 随着施加应力  $\sigma_z$  的变化,  $Z_{Ba,zz}^*$  和  $Z_{Sr,zz}^*$  几乎保持不变, 但是  $Z_{Ti_1,zz}^*$  和  $Z_{Ti_2,zz}^*$  比正常值要大得多. 图 6 则显示了在垂直面上的  $Z_{O_1,zz}^*$  ( $Z_{O_2,zz}^*$ ) 和  $Z_{O_4,zz}^*$  ( $Z_{O_5,zz}^*$ ) 也同样是常数, 而在水平面上的  $Z_{O_3,zz}^*$  和  $Z_{O_6,zz}^*$  比正

常的 O 原子电子价态的值很多.在超晶格 BST 中水平面上 O 原子和中心 Ti 原子极大的玻恩有效电荷和在单个铁电材料( BaTiO<sub>3</sub> ,SrTiO<sub>3</sub> ,PbTiO<sub>3</sub> 等)中的情况是一样的,这主要是因为 Ti 原子和 O 原子之间强的轨道杂化<sup>[19]</sup>.由于在钙钛矿铁电材料中  $Z_{Ti_{1,zz}}^*$  ( $Z_{Ti_{2,zz}}^*$ )和  $Z_{O_{3,zz}}^*$  ( $Z_{O_{6,zz}}^*$ )对 Ti-O 链的扭曲变形特别敏感,所以在图 5 显示了  $Z_{Ti_{1,zz}}^*$  和  $Z_{Ti_{2,zz}}^*$  随着应力  $\sigma_z$  的增加不断减小,而对于图 6 中的  $Z_{O_{3,zz}}^*$  和  $Z_{O_{6,zz}}^*$  随着应力  $\sigma_z$  增加不断增加. Ti 原子和 O 原子玻恩有效电荷随着应力  $\sigma_z$  而变化的趋势影响了 Ti 原子和 O 原子之间的轨道杂化,表明了这些原子沿着 [001] 方向位移对超晶格 BST 铁电性有很大的影响.此外,在图 5 中  $Z_{Ti_{1,zz}}^*$  大于  $Z_{Ti_{2,zz}}^*$ ,在图 6 中  $Z_{O_{3,zz}}^*$  小于  $Z_{O_{6,zz}}^*$ .随着应力  $\sigma_z$  的变化, Ti 原子和 O 原子玻恩有效电荷随应力变化的相反变化趋势表明在 Ti 原子和 O 原子之间发生了动态电荷传输.

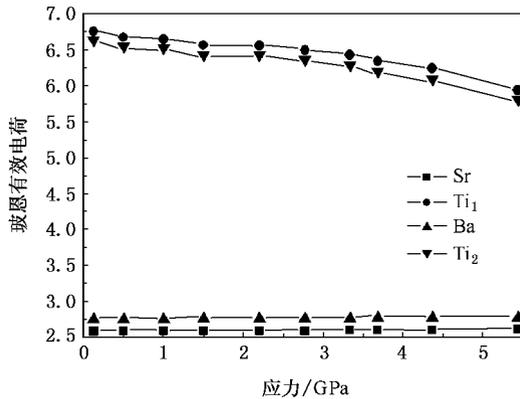


图 5 应力作用下超晶格 BST 的 Sr ,Ti<sub>1</sub> ,Ba ,Ti<sub>2</sub> 原子的玻恩有效电荷

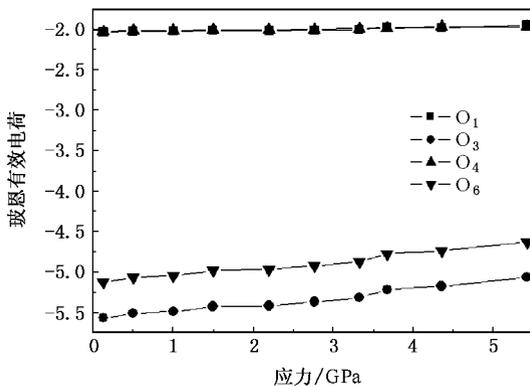


图 6 应力作用下超晶格 BST 的氧原子的玻恩有效电荷

### 3.3. 应力作用下 BST 超晶格的点阵扭曲以及自发极化行为

图 7 表示了随着应力变化 BST 点阵扭曲的变化.可以把点阵扭曲表示为 BST 超晶格沿垂直方向的晶格常数  $c$  和沿水平方向晶格常数  $a$  之比.从图 7 中可以看出,随着应力的增加,点阵扭曲几乎呈线性增加.当施加的应力为 0.1 GPa,点阵扭曲为 1.009,而当施加的应力增加到 5.4 GPa,点阵扭曲增加到 1.034.点阵扭曲的增加导致了 BST 自发极化的增加,如图 8 所示.在图 8 中,当应力从 0.1 GPa 上升到 5.4 GPa 时,自发极化从 18.9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  提高到 28.6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

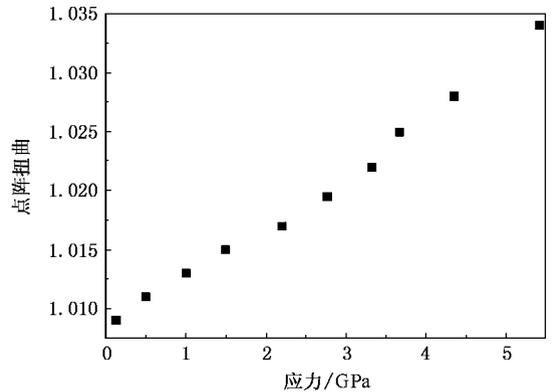


图 7 应力作用下超晶格 BST 的点阵扭曲

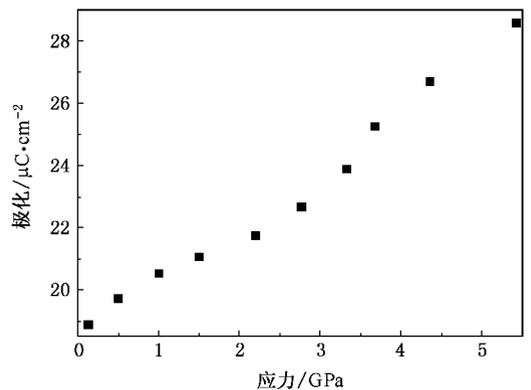


图 8 应力作用下超晶格 BST 的自发极化

## 4. 结 论

设计了一个可以通过施加应力控制 BST 铁电超晶格性质的一个模型,并用第一性原理计算预测 BST 在应力作用下的晶体结构、玻恩有效电荷、点阵

扭曲以及自发极化. 随着施加应力增加, 原子偏离中心对称位置的位移也不断增加, 超晶格 BST 呈现亚铁电性质; 点阵扭曲的增加促使了 BST 自发极化的

增加. 从电子结构角度, 应力也造成了 Ti 原子和 O 原子之间动态电荷传输, 从而影响了超晶格的铁电性质.

- [ 1 ] Neaton J B , Rabe K M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1586
- [ 2 ] Jiang W , Lo V C , Bai B D 2005 *Chin. Phys.* **14** 1243
- [ 3 ] Zhu Z Y , Wang B , Wang H , Zheng Y , Li Q K 2007 *Chin. Phys.* **16** 1780
- [ 4 ] Kim J , Kin Y G , Kim Y S , Lee J C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3581
- [ 5 ] Hao S G , Zhou G , Wang X S , Wu J , Duan W H , Gu B L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 232903
- [ 6 ] Zhu Z Y , Wang B , Wang H , Zheng Y , Li Q K 2006 *Solid-State Electronics* **50** 1756
- [ 7 ] Bungaro C , Rabe K M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 224106
- [ 8 ] Bungaro C , Rabe K M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 184101
- [ 9 ] Marrec F Le 2000 *Phys. Rev. B* **61** R6447
- [ 10 ] Wu T B , Hung C L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 112902
- [ 11 ] Lee H N , Christen H M , Chisholm M F 2005 *Nature* **43** 395
- [ 12 ] Granzow T , Kounga A B , Aulbach E , Rödel J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252907
- [ 13 ] Baroni S , Corso A D , Gironcoli S D , Giannozzi P , Cavazzoni C , Ballabio G , Scandolo S , Chiarotti G , Focher P , Pasquarello A , Laasonen K , Trave A , Car R , Marzari N , Kokalj A , <http://www.pwscf.org/>
- [ 14 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** R7892
- [ 15 ] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [ 16 ] Wan Y X , Zhong W L , Wang C L , Zhang P L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 171 ( in Chinese ) [ 王渊旭、钟维烈、王春雷、张沛霖 2002 物理学报 **51** 171 ]
- [ 17 ] King-Smith R D , Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 165
- [ 18 ] Stefano B , Stefano D G , Andrea D C 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [ 19 ] Xue W D , Chen Z Y , Yang C , Li Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 857 ( in Chinese ) [ 薛卫东、陈召勇、杨春、李言荣 2005 物理学报 **54** 857 ]

## First-principles study of structural instability and polarization in BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattice \*

Zhu Zhen-Ye<sup>1)†</sup> Wang Biao<sup>1)✉</sup> Zheng Yue<sup>1)</sup> Wang Hai<sup>1)</sup>  
Li Qing-Kun<sup>1)</sup> Li Chen-Liang<sup>1)</sup>

1) *School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

2) *State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies/Institute of Optoelectronic and Functional Composite Materials and School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China*

( Received 21 November 2006 ; revised manuscript received 7 March 2007 )

### Abstract

We investigated structural instability and polarization of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattice under stress by using first-principles calculation. Our results show that stress induces lattice distortion and charge transfer between Ti atom and O atom. With stress increasing, atomic displacement in BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattice grows gradually, resulting in the enhancement of polarization. Furthermore, polarization of superlattice BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> can be controlled by changing the stress.

**Keywords** : lattice distortion , stress , polarization , charge transfer

**PACC** : 7115M , 7730 , 8230F

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10572155 , 10172030 and 50232030 ).

† Corresponding author. E-mail : coldwind1978@yahoo.com.cn , wangbiao@mail.sysu.edu.cn