

Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 有序构型的第一性原理研究*

何建平 吕文中[†] 汪小红

(华中科技大学电子科学与技术系, 电子信息功能材料教育部重点实验室(B类), 武汉 430074)

(2010年11月17日收到; 2010年12月11日收到修改稿)

采用第一性原理计算了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 三种有序构型的晶格结构和对应的电子结构, 晶格结构的详细分析结果表明 BST {100} 有序构型为四方相, Ti-O 八面体中 Ti 原子和 Ba-Sr 平面上的 O 原子沿 [100] 方向分别偏心位移 0.040 Å 和 0.065 Å, 八面体畸变导致反平行自发极化出现, 构型处于反铁电态. BST {110} 构型也是四方相, 并且 (110) 和 (110̄) 面上的 O 原子存在 0.029 Å 偏心移动, 但 Ti 原子仍位于 Ti-O 八面体中心, 构型处于顺电态. 而 BST {111} 构型为立方相, 其 Ti-O 八面体高度对称无畸变, 构型为顺电态. 态密度结果显示 Ti 3d 和 O 2p 轨道的杂化作用对 BST 钙钛矿晶体中铁电性的产生起着至关重要的作用, 计算结果的综合分析表明 A 位的局部有序性会导致无序结构 BST 固溶体的结构相变.

关键词: 钛酸锶钡, 第一性原理, 有序结构, 铁电性**PACS:** 71.15.Mb, 71.15.-m, 77.80.-e, 77.22.Ej

1. 引言

钙钛矿型铁电体作为一种典型铁电体, 在实际应用和凝聚态物理的基础研究方面受到广泛关注和重视而成为一个重要的热门研究领域. 其中, 由 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 形成的一种连续可调固溶体——钛酸锶钡 (Ba_xSr_{1-x}TiO₃, BST) 备受关注, 其介电常数在外加直流偏置电场作用下呈现显著的介电非线性, 这一特性使 BST 能够应用于微波调谐器件, 如调制器、滤波器和移相器等方面^[1-5]. 此类实验工作让我们对铁电体的电学特性和铁电特性有了深入了解, 相关机理研究也逐渐使铁电体的特性全面地展现出来.

近 20 年来, 随着密度泛函理论的发展, 第一性原理方法开始应用在钙钛矿铁电体的微观理论研究中, 从 1992 年 Cohen 指出钙钛矿铁电体中 Ti 3d 和 O 2p 轨道之间的杂化作用是晶体铁电性产生的重要原因开始^[6], 经过 10 多年进一步广泛和深入的研究, 现在已经能够对 BaTiO₃, SrTiO₃ 和 PbTiO₃ 等单一组分钙钛矿铁电体的铁电性、表面效应等做出解释, 并能做出一些预测分析^[7-13] 和掺杂计算研

究^[14, 15]. 实际中所需要能够应用的大多为固溶体类多组分铁电材料, 在这类钙钛矿材料的晶格结构中的同一位置通常被两种或两种以上的原子所占据, 因此对于这种结构的第一性原理研究就成为一个热点和难点. 文献[16]和[17]分别对 A 位复合型 Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ 和 B 位复合型 PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ 进行了第一性原理计算研究, 文献[18]通过对总能量的计算研究了 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 的结构, 文献[19]建立了一个 Ba 和 Sr 均匀间隔分布结构模型对立方相 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 的结构稳定性和电子结构进行了计算, 而文献[20]则使用了一个 [001] 方向的叠加套构模型对 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 的电子结构和光学性质进行了理论研究. 对于 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 中 A 位原子有序构型的详细计算, 以及不同有序性对 BST 铁电性的影响等, 目前未见有文献报道. 本文将建立三种有序构型对 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 进行结构上的第一性原理计算分析, 并深入了解不同 A 位有序性和 BST 铁电性之间的关系及其微观机理.

2. 计算模型和方法

在 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 固溶体中, Ba 原子和 Sr 原子随机分布于 A 位, 为了便于进行第一性原理计算,

* 国防基础科研重大项目(批准号: A1420080168)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lwz@mail.hust.edu.cn

我们让 Ba 原子或 Sr 原子分别沿垂直于 [100], [110] 和 [111] 方向的面进行分布, 建立如图 1 所示的 BST {100}, BST {110} 和 BST {111} 三种有序构型, 图中原子为 Ba 和 Sr, 为了简化图形, Ti 和 O 原子未画出. 本文的计算采用基于密度泛函理论的第一性原理 CASTEP 软件包^[21], 价电子和离子实之间的相互作用使用超软赝势 (ultrasoft vanderbilt pseudopotentials, USP)^[22] 来描述, Ba, Sr, Ti 和 O 原子的价电子组态分别为 $5s^25p^66s^2$, $4s^24p^65s^2$,

$3s^23p^63d^24s^2$ 和 $2s^22p^4$, 各原子的其他电子作为芯电子处理. 选择广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)^[23] 下的 PBE 泛函^[24] 来处理电子交换关联项, 平面波截断能取 400 eV, 布里渊区积分应用 Monkhorst-Pack 方案^[25], 设置自洽计算精度为 5.0×10^{-7} eV/atom. 首先对上述三种有序构型进行几何结构优化, 找到各自能量最低的稳定结构状态, 然后在稳定构型的基础上进行电子结构的计算.

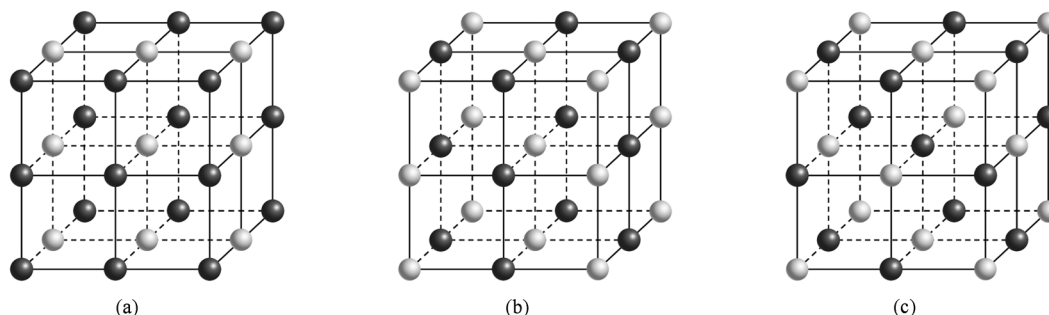


图 1 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 的三种有序构型 (a) BST{100}; (b) BST{110}; (c) BST{111}

3. 结果与讨论

3.1. 晶格结构和布居分析

几何结构优化后得到的 BST {100} 和 BST {110} 构型为四方相, 晶胞结构如图 2 所示 (O 原子未画出), BST {111} 构型为立方相. 观察仅包含一个 Ti-O 八面体的格子, 在 BST {100} 晶胞中, 晶格在 [100] 方向上收缩 0.001 Å, 而 BST {110} 的晶格在 [001] 方向上收缩 0.006 Å, 即后者具有相对更大的晶格畸变. 表 1 列出了计算获得的三种构型的晶格

常数 (按照包含一个 Ti-O 八面体的格子计算), 数值上依次增大, 介于 $BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 晶格常数之间, 与 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 实验值的相对偏差小于 1.5%, 精度满足要求.

为了进一步了解三种构型的详细晶格结构和原子间的相互作用, 将各构型中的键长和相应的 Mulliken 布居数据列于表 2, 立方相 $BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 也列在表中. 对 BST {100} 构型, O1, O2 和 O3 分别对应晶胞中三种不同位置的 O 原子, 见图 2 (a); 而 BST {110} 构型的晶胞中存在 O1 和 O2 两种不同位置的 O 原子, 见图 2 (b).

从 O—Ti 键长可知在 BST {100} 构型中, Ti 原

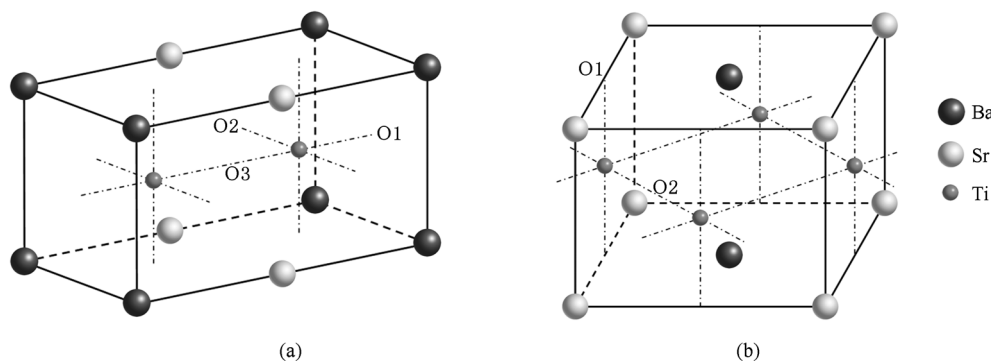


图 2 BST{100} 和 BST{110} 构型几何优化后的晶胞结构 (a) BST{100}; (b) BST{110}

表 1 计算得到的晶格常数

构型	计算值/Å	平均晶格常数/Å	实验值/Å	相对偏差/%
BST{100}	$a = 3.980$	3.981	3.930 ^[26]	1.30
	$b = c = 3.981$			
BST{110}	$a = b = 3.984$	3.982	3.930 ^[26]	1.32
	$c = 3.978$			
BST{111}	3.983		3.930 ^[26]	1.35
BaTiO ₃	4.025		4.020 ^[27]	0.12
SrTiO ₃	3.937		3.905 ^[27]	0.82

子沿[100]方向靠近 Sr 平面, 偏离 Ti-O 八面体中心移动 0.040 Å; 而 BST{110} 构型中的 Ti 原子没有偏心位移. 另外, 在 BST{100} 构型中, O2 原子沿 [100] 方向偏离 Ba-Sr 面心向 Sr 平面移动 0.065 Å, BST{110} 构型中的 O2 原子则在 (110) 和 (110) 面内偏离 Ba-Sr 面心向 Sr 所在轴线移动 0.029 Å. 由此可见, 尽管 BST{100} 构型的晶格相比 BST{110} 的晶格收缩小, 但其有着更大的 Ti-O 八面体畸变. 出现这样的情况, 主要是因为 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 中, Ba²⁺ 离子半径比 Sr²⁺ 离子半径大, Ti⁴⁺ 和 O²⁻ 离子受到一定的挤压而产生朝向 Sr 的偏心位移. 在 BST{100} 构型中, Sr 对 O2 的吸引作用随着距离的靠近而增强, 导致 O2 进一步向 Sr 平面移动, 偏心位移增大; Ti 虽然由于被挤压而靠近 Sr 平面, 但是两者之间的斥力也随之增大, 使得 Ti 不能继续向 Sr 平面移动, 同时 Ti-O 间的相互作用对 O2 向 Sr 平面的位移产生牵制, 阻止 O2 偏心位移的增大. O2 和 Ti 向 Sr 的偏心位移使得 Ba 受到作用力减少, 为了维持体系的平衡和降低体系能量, 晶格收缩, 另外由于 Ba²⁺ 离子半径较 Sr²⁺ 离子半径大, 晶格在 [100] 方向上的收缩比另外两个方向略多. 而在 BST{110} 构型中, O1 和 Ti 处在一个对称的位置, 受到各方向均衡的作用而无偏心位移, 而 O2 在 (110) 和 (110) 面内偏离 Ba-Sr 面心向 Sr 所在轴线移动. 同上, Ti-O 间的相互作用将阻止 O2 偏心位移的增大, 由于 Ti 没有偏心位移, BST{110} 构型中的 O2 偏心位移比 BST{100} 构型的小, 这也导致 BST{110} 构型晶格在 [001] 方向上收缩较其他方向多.

在 BST{100} 构型中形成的 Ti-O 八面体畸变将导致 [100] 方向出现电偶极矩, 从而出现自发极化, 由于这种自发极化在 [100] 方向上成对出现, 而且极化方向相反, 所以对外仍不会出现宏观极化而呈现铁电性. 在外加电场作用下, 这种自发极化对会转向分开, 从而显示出铁电性, 这符合反铁电体的

特征, 因此以 BST{100} 构型状态存在的 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 处于反铁电态. 另外, 尽管 BST{110} 构型为四方相且 O2 有偏心位移, 但是因为 Ti 不存在偏心位移, 以及 Ti-O 八面体仍然具有很高的对称性, 所以该构型中没有出现自发极化而处于顺电态. 而 BST{111} 构型为高对称性的立方相, 不存在 O 和 Ti 的偏心位移, 也为顺电态. 同时, 我们计算得到了各构型的能量, BST{100} 构型的能量比 BST{110} 和 BST{111} 构型的能量分别低 3.5×10^{-3} eV/atom 和 6.2×10^{-3} eV/atom, 因此 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 中倾向于出现 BST{100} 构型.

表 2 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 各构型中的键长和 Mulliken 布居数

构型	键	键长/Å	布居数
BST{100}	O1 - Ti	2.030	0.09
	O2 - Ti	1.991	0.71
	O3 - Ti	1.950	0.46
	O1 - Ba	2.815	-1.37
	O2 - Ba	2.861	-0.52
	O2 - Sr	2.769	0.08
BST{110}	O3 - Sr	2.815	0.02
	O1 - Ti	1.989	0.61
	O2 - Ti	1.992	0.26
	O1 - Ba	2.817	-0.69
	O2 - Ba	2.836	-0.60
	O1 - Sr	2.817	0.17
BST{111}	O2 - Sr	2.794	0.12
	O - Ti	1.992	0.37
	O - Ba	2.816	-0.37
BaTiO ₃	O - Sr	2.816	0.08
	O - Ti	2.013	0.26
SrTiO ₃	O - Ba	2.846	-1.11
	O - Ti	1.969	0.90
	O - Sr	2.784	0.11

表 2 中的 Mulliken 布居数表明在 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 各构型中, O 和 Ti 之间形成的键具有共价性, O 和 Ba 之间形成的是反键, 而 O 和 Sr 之间形成的键是具有弱共价性的离子键. O-Ba 和 O-Sr 这种成键特点在文献 [11] 和文献 [28] 也分别有所体现. 纵观各构型 (包括 BaTiO₃ 和 SrTiO₃) 的布居数据可以发现, 同一类键 (如 O - Ti 键) 的键长和反映键强度的布居数并不表现为线性变化关系, 即键长越短, 键的强度越高. 布局数的这种不明显规律性变

化,可能是因为体系的组成不同以及原子位置种类的多样化.

3.2. 态密度分析

图 3 是 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 三种有序构型以及 BaTiO_3 和 SrTiO_3 中各原子轨道的分态密度图. 由图 3(a)和(b)可以看出,除了 $\text{BST}\{111\}$ 和 BaTiO_3 中的 Ba 2p 轨道在约 -10 eV 处的态密度特征峰值以及 SrTiO_3 中的 Sr 2p 轨道在约 -14.5 eV 处的特征峰值相对其他同样轨道的特征峰值略有降低外,各结构中的 Ba 和 Sr 的态密度基本上没有变化. 观察图 3(a), (b) 和 (d) 发现 Ba-O 和 Sr-O 的轨道杂化作用主要是在 -17.5 eV 到 -15 eV 能量区间,以及约 -10 eV 和约 -14.5 eV 处,并且后者的作用相

对强烈. 在约 -10 eV 处 Ba 2p 和 O 2s 以及约 -14.5 eV 处 Sr 2p 和 O 2s 的轨道杂化,可能是 Mulliken 布居分析中 O—Ba 和 O—Sr 成键类型不同的原因所在.

由于 Ti-O 八面体这种特殊结构的存在,使得三种构型中 Ti 和 O 的分态密度具有 BaTiO_3 和 SrTiO_3 中 Ti 和 O 的分态密度的综合特征,不难看出在 -5 eV 到 10 eV 之间的轨道杂化作用主要是由 Ti 3d 和 O 2p 轨道贡献. $\text{BST}\{111\}$ 中 0 eV 到 10 eV 区间的 Ti 3d 轨道的态密度被压缩在 2 eV 到 5 eV 范围内,且峰值只有其他 Ti 3d 轨道的一半,这使得该 Ti 和 O 之间的轨道杂化作用被削弱, O—Ti 键强度降低,将有利于 $\text{BST}\{111\}$ 构型顺电态的维持. 对比图 3(d) 中 O 的态密度可以看到 $\text{BST}\{100\}$ 构型中 O 的

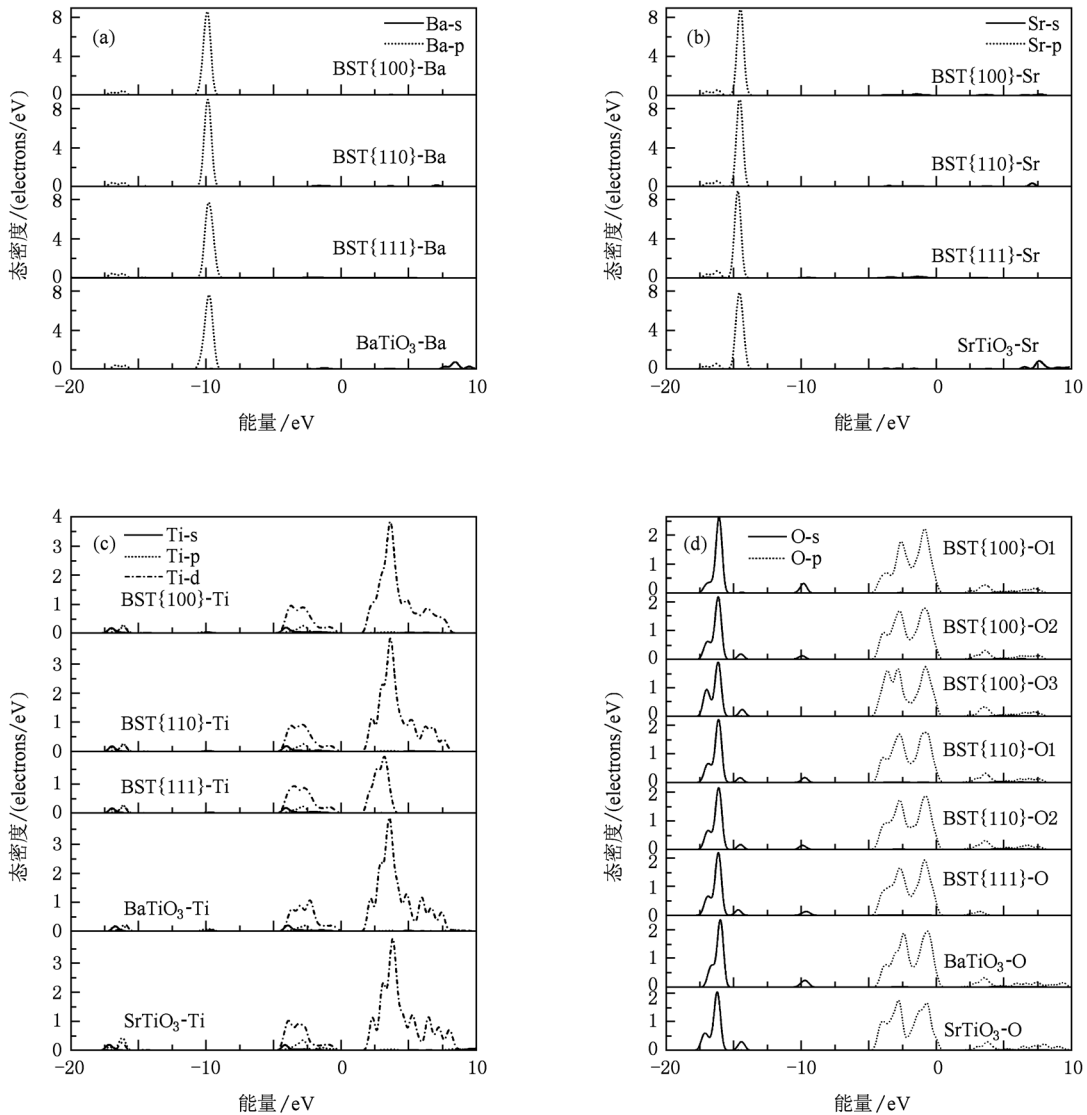


图 3 各原子的分态密度 (a) Ba; (b) Sr; (c) Ti; (d) O

态密度不仅和其他结构中 O 的态密度有着明显不同,自身的三种位置 O 的态密度也存在显著差异. BST{100}-O1 和 BST{100}-O3 的 2s 轨道态密度因为 O 分别位于 Ba 平面和 Sr 平面而具有 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 中 O 2s 轨道态密度的形状和特征峰,而 BST{100}-O2 的态密度因为 O2 同时与 Ba 和 Sr 成键而表现出 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 中 O 态密度的综合平均效果,与 BST{110} 以及 BST{111} 中 O 的态密度近似. 另外, BST{100}-O3 拥有三个高度基本一致的 2p 态密度峰,这使它与 Ti 3d 轨道的杂化强于其他位置和结构中的 O,即二者之间有更强烈的相互作用,这也和前面关于结构和键长的分析结果一致.

3.3. 电荷密度

为了更加直观了解 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 各有序构型

Ti-O 八面体中 O 原子和 Ti 原子之间的相互作用和成键情况,做出如图 4 所示的差分电荷密度图. 对比图 4(a)和(b),在 BST{100} 构型的(010)面上可以看到 Ti 周围的电荷因为和 O3 的强烈作用而偏向 O3,而在(100)面上, Ti 和周围的 O2 作用对称,电荷分布基本上也保持对称,可见 BST{100} 构型中 Ti-O 八面体的畸变的确导致[100]方向出现电偶极矩,进而使自发极化产生,和前述分析结果一致. BST{110} 和 BST{111} 构型中不同两个平面上 Ti 的电荷分布也保持了很好的对称性,如图 4(c)和(d),正负电荷中心重合,无自发极化,进一步印证了前面的分析. 由此可见 Ti-O 八面体中 Ti 和 O 之间的相互作用,尤其是 O 2p 和 Ti 3d 轨道的杂化对 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 中铁电性的产生起着关键作用,这一点与文献[6]和[7]报道相符合.

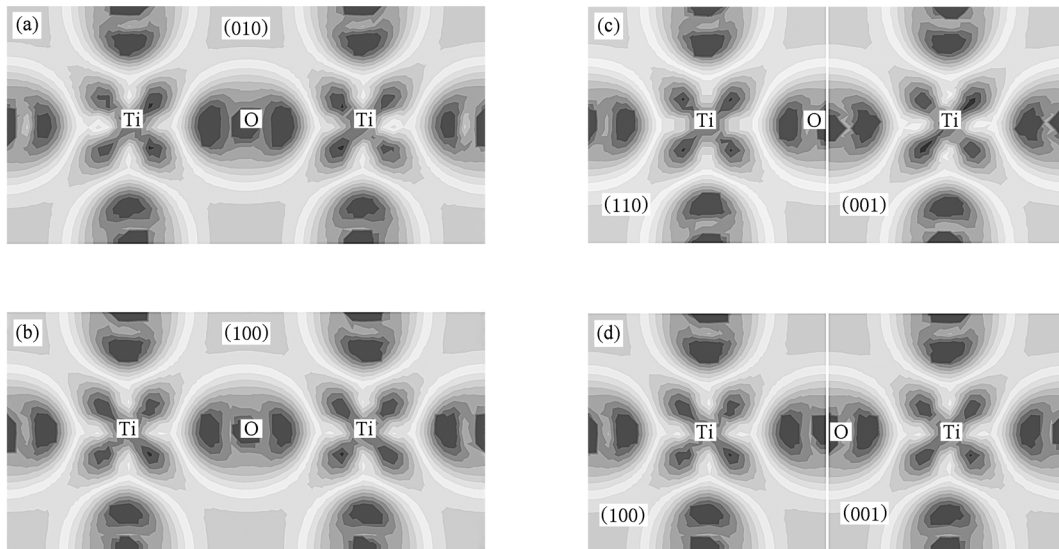


图4 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 各个构型的差分电荷密度图 (a) BST{100} 构型(010)面;(b) BST{100} 构型(100)面;(c) BST{110} 构型(110)面和(001)面;(d) BST{111} 构型(100)面和(001)面

4. 结 论

使用第一性原理赝势平面波方法,得到了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 三种有序构型各自的稳定晶格结构,并在此基础上计算了各有序构型的 Mulliken 键布居、各原子分态密度和差分电荷密度图. BST{100} 构型中, Ti 原子沿[100]方向靠近 Sr 平面,偏心位移为 0.040 Å, O2 原子沿[100]方向偏离 Ba-Sr 面心向 Sr 平面移动 0.065 Å, Ti-O 八面体发生畸变,导致方向反平行的自发极化出现,构型处于四方相反铁电

态. BST{110} 构型中的 O2 原子也存在 0.029 Å 的偏心移动,但由于 Ti 原子无偏心位移, Ti-O 八面体仍比较对称,无自发极化,构型处于四方相顺电态. BST{111} 构型以高度的对称性以及无 Ti 和 O 原子的偏心位移而处于立方相顺电态. 对比各构型的能量发现, BST{100} 构型更有可能出现在 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 中. 另外, Ti-O 八面体中以 O 2p 和 Ti 3d 轨道杂化为主的 Ti 和 O 之间的相互作用,对 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 中铁电性的产生有着重要贡献. 由此可见,在 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 中 A 位的局部有序性对无序结构 BST 固溶体的结构相变是一个重要的影响因素,可以导

致从反铁电态到顺电态的转变。这一计算结果也可以对有序结构的 BST 铁电材料(例如层状 BaTiO₃/

SrTiO₃ 钙钛矿超晶格)以及其他 ABO₃ 型钙钛矿铁电体的研究提供一定的理论参考。

- [1] Sengupta L C, Ngo E, Stowell S, Lancto R, Drach W C, Koscica T E, Babbitt R W 1994 *Ferroelectrics* **153** 359
- [2] Wang X H, Lu W Z, Liu J, Zhou Y L, Zhou D X 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 1981
- [3] Ioachim A, Toacsan M I, Banciu M G, Nedelcu L, Vasiliu F, Alexandru H V, Berbecaru C, Stoica G 2007 *Prog. Solid State Chem.* **35** 513
- [4] Chou X J, Zhai J W, Yao X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 122908
- [5] Nenasheva E A, Kartenko N F, Gaidamaka I M, Trubitsyna O N, Redozubov S S, Dedyk A I, Kanareykin A D 2010 *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 395
- [6] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [7] Cohen R E, Krakauer H 1992 *Ferroelectrics* **136** 65
- [8] Padilla J, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1625
- [9] Heifets E, Eglitis R I, Kotomin E A, Maier J, Borstel G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235417
- [10] Sepliarsky M, Asthagiri A, Phillpot S R, Stachiotti M G, Migoni R L 2005 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **9** 107
- [11] 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]
- [12] Liu B N, Ma Y, Zhou Y C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3377 (in Chinese) [刘柏年、马颖、周益春 2010 物理学报 **59** 3377]
- [13] Zhang C, Wang C L, Li J C, Yang K, Zhang Y F, Wu Q Z 2008 *Chin. Phys. B* **17** 274
- [14] Zhang Z Y, Yun J N, Zhang F C 2007 *Chin. Phys.* **16** 2791
- [15] Yun J N, Zhang Z Y, Yan J F, Deng Z H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017101
- [16] de Lazaro S R, de Lucena P R, Sambrano J R, Pizani P S, Beltran A, Varela J A, Longo E 2007 *Phys. Rev. B* **75** 144111
- [17] Choudhury N, Wu Z G, Walter E J, Cohen R E 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125134
- [18] Xue W D, Li Y R, Yang C 2005 *Chin. J. Chem. Phys.* **18** 179 (in Chinese) [薛卫东、李言荣、杨春 2005 化学物理学报 **18** 179]
- [19] Wang Y X 2005 *Solid State Commun.* **135** 290
- [20] Kong X L, Hou Q Y, Su X Y, Qi Y H, Zhi X F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4128 (in Chinese) [孔祥兰、侯芹英、苏希玉、齐延华、支晓芬 2009 物理学报 **58** 4128]
- [21] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [22] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [23] Perdew J P, Yue W 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Kuo S Y, Liao W Y, Hsieh W F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 224103
- [27] Terai K, Lippmaa M, Ahmet P, Chikyow T, Fujii T, Koinuma H, Kawasaki M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4437
- [28] Evarestov R A, Tupitsyn I I, Bandura A V, Alexandrov V E 2006 *Int. J. Quantum Chem.* **106** 2191

First-principles study of ordered structures in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ *

He Jian-Ping Lü Wen-Zhong[†] Wang Xiao-Hong

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Key Laboratory of Functional Materials for Electronic Information (B) (Huazhong University of Science and Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

(Received 17 November 2010; revised manuscript received 11 December 2010)

Abstract

The lattice structures and the electronic structures of different ordered structures in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ are calculated by the first-principles method. The results of geometry structures and overlap populations reveal that the $\text{BST}\{100\}$ ordered structure is tetragonal. The O atoms in Ti-O octahedron parallel to Ba plane and Sr plane are shifted ward Sr plane by 0.065 Å. And the Ti atom in Ti-O octahedron has a off-center displacement of 0.040 Å. The off-center displacements of O atoms and Ti atoms result in the distortion of Ti-O octahedron, and the occurrence of antiparallel spontaneous polarization. Therefore the $\text{BST}\{100\}$ ordered structure is in antiferroelectric phase. The O atoms in $\text{BST}\{110\}$ ordered structure also have a off-center displacement of 0.029 Å, while the Ti atom in Ti-O octahedron is still in-center. This tetragonal structure is in paraelectric phase. The $\text{BST}\{111\}$ ordered structure is in cubic paraelectric phase. The calculated density of states shows that the hybridization between Ti 3d and O 2p plays a primary role in the generation of ferroelectricity. The results of the present work imply that the local order of A site can significantly influences the structural phase transition of disordered BST solid solution.

Keywords: barium strontium titanate, first-principles, ordered structures, ferroelectricity

PACS: 71.15.Mb, 71.15.-m, 77.80.-e, 77.22.Ej

* Project supported by the Major Program for the Fundamental Research of the National Defense of China (Grant No. A1420080168).

[†] Corresponding author. E-mail: lwz@mail.hust.edu.cn