

无铅四方相钙钛矿短周期超晶格压电效应机理研究

朱振业

Piezoelectric effect mechanism in lead-free tetragonal perovskite short-period superlattices

Zhu Zhen-Ye

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 077701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172710

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172710>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁电材料光催化活性的研究进展

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

物理学报.2017, 66(16): 167702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167702>

铁电体中偶极子的滞后对剩余极化的影响

Effect of hysteresis of dipole on remnant polarization in ferroelectrics

物理学报.2016, 65(13): 137701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.137701>

空位对纤锌矿型 AlN 自发极化影响的最大局域化 Wannier 函数方法研究

Influence of vacancy on spontaneous polarization of wurtzite AlN: a maximally localized Wannierfunction study

物理学报.2014, 63(16): 167701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167701>

球形无规键无规场模型研究弛豫铁电体极化效应

Research on polarization effect for relaxor ferroelectrics by spherical random bond-random field model

物理学报.2014, 63(4): 047701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047701>

铌钽酸铅-钛酸铅薄层中 Lamb 波模式的交叉特性

Crossings of Lamb modes in lead zinc niobate-lead titanate crystal plates

物理学报.2012, 61(10): 107701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.107701>

无铅四方相钙钛矿短周期超晶格 压电效应机理研究*

朱振业†

(哈尔滨工业大学深圳材料科学与工程学院, 深圳 510855)

(2017年12月21日收到; 2018年1月29日收到修改稿)

超晶格压电行为与内部正离子之间的内在联系尚缺乏相关的研究. 本文基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了三种无铅四方相钙钛矿铁电超晶格 ($\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ 和 $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$) 中 A , B 位正离子对整体的极化和压电贡献. 通过计算超晶格不同轴向应变条件下原子结构和 Born 有效电荷, 获得了超晶格和各个正离子的极化值和压电系数. 结果表明, 在轴向压缩应变条件下 ($-0.15-0 \text{ \AA}$), 无铅超晶格中的正离子位移 $D(A)$ 和 $D(B)$ 受到抑制, 在拉应变时位移才显著增大, 因此极化和压电行为不明显. 在轴向拉伸应变作用下 ($0-0.15 \text{ \AA}$), 无铅超晶格中各原子的极化贡献显著增大, 特别是 B 位原子 Ti, Nb 和 Ta 的极化贡献使得总的极化强度也显著提高, 当拉应变达到一定值, 超晶格才会出现明显的压电行为. 无铅超晶格的极化和压电行为主要由 B 位正离子贡献.

关键词: 无铅钙钛矿铁电超晶格, 极化, 压电系数, 第一性原理计算

PACS: 77.55.Px, 77.65.Bn, 77.65.Ly, 77.22.Ej

DOI: 10.7498/aps.67.20172710

1 引言

钙钛矿铁电材料被认为是最好的介电和压电功能材料. 钙钛矿铁电材料按照成分可以分为铅基铁电材料和无铅铁电材料, 铅基铁电材料 (如 PZT, PMN-PT, PZN-PT 等) 由于其巨大的压电响应和高度的成分可调制性, 主导着铁电存储器、传感器、执行器和超声波换能器等领域的应用^[1-3]. 随着人们环境保护意识的不断提高, 发展环境友好性材料和技术已是大势所趋. 据统计, 近十几年来国内外关于无铅压电材料的研究文献数量增长了上百倍.

钙钛矿铁电超晶格 (ferroelectric superlattice)^[4,5] 由两种或两种以上不同组分 ABO_3 钙钛矿类型的材料周期性交替生长而成. 由于不同铁电单体间电子和原子的耦合作用, 使得铁电超晶格性能更加特殊, 而且可以通过改变组分和外延应变等来调控它的铁电和压电性能, 这对于新型光电

材料的开发和研究意义重大. 最近, 铁电超晶格的研究主要集中在一些双组分的超晶格中^[6-11], 例如 $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{PbTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$, $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 等. 单体材料主要包括一些铁电和压电性能较好的无铅材料^[12-14] (如 KNbO_3 , NaNbO_3 , BaTiO_3 等), 以及一些与其他材料晶格匹配度较高而且适合做衬底的钙钛矿材料^[15,16] (如 SrTiO_3 , LaAlO_3 , KTaO_3 等).

由于钙钛矿铁电超晶格研究已经是纳米尺度, 薄膜生长等实验技术已经不足以完全解释它的一些机理性问题. 为分析解释铁电薄膜而开发的理论方法基本上已经覆盖凝聚态物质的所有方法, 第一性原理 (first principles)^[7] 是其中一种应用最为广泛的理论研究方法^[17,18], 运用现代极化理论和密度泛函微扰理论等方法预测铁电薄膜和超晶格的性质等. 以第一性原理为代表的一些理论模拟计算

* 国家自然科学基金 (批准号: 11372085) 和深圳市科技计划项目 (批准号: JCYJ20150625142543461) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhuzy@hit.edu.cn

方法已经广泛地应用在材料、物理、化学等理论研究领域.

目前, 对于双层钙钛矿铁电超晶格中每个原子对总极化强度和压电常数的贡献还不是很清晰. 本文通过密度泛函理论等第一性原理理论和方法, 使用VASP5.3版本软件包研究在轴向应变(-0.15 — 0.15 Å)下不同组分的双层无铅钙钛矿铁电超晶格的极化和压电行为, 通过改变 c 轴晶胞参数长度来表示轴向应变. 将不同组分超晶格的总极化强度和压电常数分解为 A 和 B 位正离子贡献, 全面地解释和分析钙钛矿无铅铁电超晶格压电机理, 这对于开发高性能无铅钙钛矿压电材料具有一定的理论指导意义.

2 计算方法和模型

2.1 计算方法

采用VASP 5.3版本软件包, 利用基于密度泛函理论的第一性原理进行模拟仿真计算, 原子选择PAW势, 结构中不同原子价电子分别选择为: Ba(5s, 5p, 6s), K(5s), Sr(4s, 4p, 5s), Ti(3s, 3p, 3d, 4s), Nb(4s, 4p, 4d, 5s), Ta(5d, 6s), O(2s, 2p). 计算模型通过VESTA软件构建, 为保证结构优化, 计算精度采用($6 \times 6 \times 3$) K 点网格. 通过Berry-phase求解宏观极化强度, 将 K 点网格调高到($12 \times 12 \times 6$)以保证精度. 截断半径ENCUT大于500 eV时, 结构能量都可以完全收敛. A 和 B 位原子在 z 方向的极化贡献 $P(A)$ 和 $P(B)$ 通过公式 $P(A) = Z_{33}^*(A) \times D(A)/V$ 和 $P(B) = Z_{33}^*(B) \times D(B)/V$ 计算, $Z_{33}^*(A)$ 和 $Z_{33}^*(B)$ 分别代表 A 位和 B 位原子的Born有效电荷, $D(A)$ 和 $D(B)$ 分别代表 A 位和 B 位原子偏离氧十二面体中心和氧八面体中心的距离. 压电常数 d_{33} 在实际中应用最为广泛, 最能说明铁电材料的压电性能, 本文通过超晶格整体极化强度和 A, B 原子的极化贡献值以及晶胞在 z 方向上受力 δ_{33} 变化率计算压电常数, 即 $d_{33} = \partial P / \partial \delta_{33}$.

2.2 理论模型

图1是通过VESTA软件构造的中心对称的理想钙钛矿铁电超晶格晶胞模型, 一个晶胞内含两层铁电钙钛矿结构. 整个双层钙钛矿铁电超晶格晶胞里含10个原子: A_1, A_2 位于氧十二面体中心; B_1, B_2 位于氧八面体中心. 通过对BaTiO₃/SrTiO₃,

KNbO₃/KTaO₃和BaTiO₃/KNbO₃结构优化得到这三种无铅钙钛矿铁电超晶格基态结构. 为了更好地研究材料结构中的各个正离子的极化和压电行为, 选取具0.025 Å间隔的相对较小的轴向拉伸范围(-0.15 — 0.15 Å)来改变 c 轴晶胞参数的大小, 从而施加轴向应变. 在固定 c 轴长度的条件下, 进行受约束的结构优化, 直到应力张量都小于0.01 GPa, 获得每种应变条件下的超晶格原子结构[19].

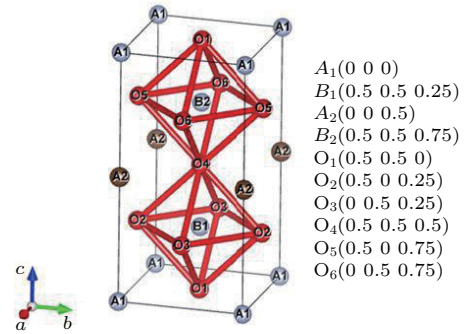


图1 双层钙钛矿铁电超晶格的理论计算模型

Fig. 1. Theoretical calculation model of the double-layer perovskite ferroelectric superlattice.

3 结果与讨论

3.1 无铅钙钛矿铁电超晶格基态结构

图2为三种无铅双层钙钛矿超晶格基态结构示意图. 图2(a)为基态四方相BaTiO₃/SrTiO₃的晶体结构, 面内晶格常数和面外晶格常数分别为3.908 Å和7.814 Å; 图2(b)为基态四方相KNbO₃/KTaO₃的晶体结构, 面内晶格常数和面外晶格常数分别为3.980 Å和7.961 Å; 图2(c)为基态四方相BaTiO₃/KNbO₃的晶体结构, 面内晶格常数和面外晶格常数分别为3.974 Å和7.984 Å.

表1列出了基态结构的一些基本参数, 可以看出超晶格的基态面内晶格常数在两个组成部分的理想晶格常数之间[20,21]. 很明显, 位于氧十二面体中心和氧八面体中心的 A 和 B 位原子的Born有效电荷 Z_{33}^* 不同于其相应的名义离子值, 它揭示了由轨道杂化的动态电荷传输引起的电荷再分布, B 位过渡族金属元素(Ti, Nb和Ta)与氧原子存在强烈的共价键杂化作用. 在BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃和BaTiO₃/KNbO₃这三种无铅超晶格中也可以看出来. A 位原子由于与氧十二面体之间的作用较弱, $Z_{33}^*(A)$ 变化不如 $Z_{33}^*(B)$ 明显.

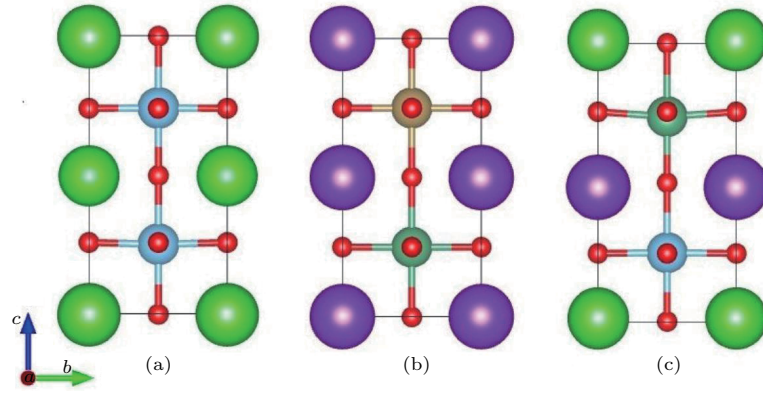


图2 无铅双层钙钛矿铁电超晶格基态结构示意图 (a) BaTiO₃/SrTiO₃; (b) KNbO₃/KTaO₃; (c) BaTiO₃/KNbO₃
 Fig. 2. Diagram of ground state structure of lead-free double-layer perovskite ferroelectric superlattice: (a) BaTiO₃/SrTiO₃; (b) KNbO₃/KTaO₃; (c) BaTiO₃/KNbO₃.

表1 四方相 BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃ 和 BaTiO₃/KNbO₃ 超晶格基态的晶格常数 (Å)、Born 有效电荷 (e)

Table 1. Lattice constants (Å), effective charges (e) of the ground state of the tetragonal BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃ and BaTiO₃/KNbO₃ superlattices.

	BaTiO ₃ / SrTiO ₃	KNbO ₃ / KTaO ₃	BaTiO ₃ / KNbO ₃
<i>a</i>	3.908	3.980	3.974
<i>c</i>	7.814	7.961	7.984
$Z_{33}^*(A_1)$	2.712	1.078	2.409
$Z_{33}^*(A_2)$	2.541	1.077	1.206
$Z_{33}^*(B_1)$	7.469	9.108	8.007
$Z_{33}^*(B_2)$	7.466	10.060	8.932

3.2 无铅钙钛矿铁电超晶格原子结构

为了得到铁电超晶格结构中 *A*, *B* 正离子对整体的极化和压电影响, 我们计算得到四方相 BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃ 和 BaTiO₃/KNbO₃ 三种含无铅双层超晶格中轴向长度 0.025 Å 间隔条件下晶胞中各原子的位移 $D(A)$ 和 $D(B)$, 也就是不同轴向应变条件下 *A*, *B* 原子偏离相对应的氧十二面体和氧八面体中心的距离, 如图 3 所示. 在这三种超晶格中, 在轴向压应变 $-0.15-0$ Å 之间, $D(A)$ 和 $D(B)$ 随应变的变化都非常小, 表明轴向压应变对铁电超晶格结构的影响较小, 超晶格系统更趋向于无应变的平衡结构. 在 BaTiO₃/SrTiO₃ 中, *A* 位原子 Ba 和 Sr 偏移氧十二面体中心非常小, 可忽略不计, *B* 位原子 Ti₁, Ti₂ 偏离氧八面体中心的距离分别维持在 -0.035 Å 和 0.035 Å 附近; 在轴向拉应变 $0-0.15$ Å 之间,

$D(\text{Ba})$, $D(\text{Sr})$, $D(\text{Ti}_1)$ 和 $D(\text{Ti}_2)$ 都急剧增大, 特别是 SrTiO₃ 成分中的 Ti 原子, 轴向拉应变诱发了超晶格组分 SrTiO₃ 从顺电相向铁电相转变. 在 KNbO₃/KTaO₃ 中, 在轴向压应变 $-0.15-0$ Å 之间, *A*, *B* 原子偏离氧十二面体中心和氧八面体中心的距离都非常小, *A* 位 $D(K_1)$ 和 $D(K_2)$ 很小并且方向相反, $D(B)$ 都趋近于零; 在轴向拉应变 $0-0.15$ Å 之间, $D(K_1)$, $D(K_2)$, $D(\text{Nb})$ 和 $D(\text{Ta})$ 都急剧增大, *A* 位原子 $D(K_1)$, $D(K_2)$ 和 *B* 位原子 $D(\text{Nb})$, $D(\text{Ta})$ 增长趋势相同, *B* 位原子 $D(\text{Nb})$ 和 $D(\text{Ta})$ 显著大于 $D(K_1)$ 和 $D(K_2)$, 这主要是因为氧八面体中心 *B* 位原子 Nb, Ta 与氧原子之间强烈的共价键作用, 有利于氧八面体中心 *B* 位原子发生铁电位移. 在 BaTiO₃/KNbO₃ 中, 在轴向压应变 $-0.15-0$ Å 之间, *A*, *B* 原子偏离氧十二面体中心和氧八面体中心的距离增长都非常缓慢, 各个原子都有不同程度的铁电位移, 这与 BaTiO₃/SrTiO₃ 与 KNbO₃/KTaO₃ 超晶格完全不同. 在轴向拉应变 $0-0.15$ Å 之间, $D(\text{Ba})$, $D(\text{K})$, $D(\text{Ti}_1)$ 和 $D(\text{Nb})$ 增长速率有所提高, 另外可以看出 KNbO₃ 成分中的 K, Nb 原子在晶胞中偏移的距离最大, BaTiO₃ 成分中的 Ba, Ti 存在反向增长的过程. 相比超晶格 BaTiO₃/SrTiO₃ 和 KNbO₃/KTaO₃, 超晶格 BaTiO₃/KNbO₃ 中 *A* 位原子具有更大的位移, 主要原因是超晶格 BaTiO₃/KNbO₃ 中两组分 BaTiO₃ 和 KNbO₃ 都是具有自发极化的铁电相, 两组分之间的极化相互作用使得组分中原子位移增大, 即使在压应变条件下各原子也会呈现出不同的铁电位移. 总之, 轴向压应变不利于四方相超晶格中原子发生铁电位移, 特别是在由顺电相和铁电相组成的铁电

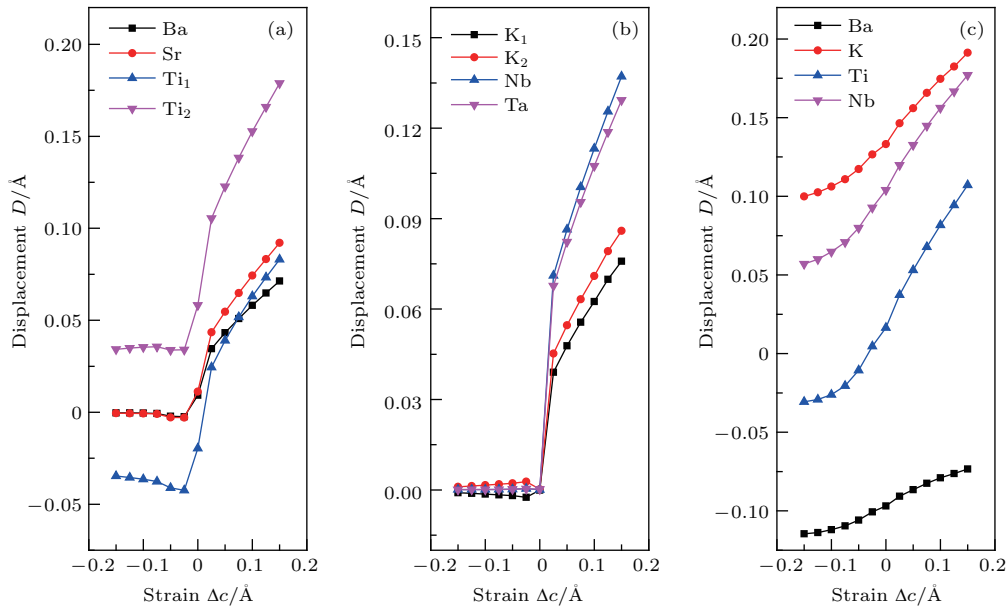


图3 轴向应变条件下A和B原子偏离相对应的氧十二面体和氧八面体中心的距离 (a) BaTiO₃/SrTiO₃; (b) KNbO₃/KTaO₃; (c) BaTiO₃/KNbO₃
 Fig. 3. The displacement from the center of the corresponding O₁₂ cage and O₈ cage versus *c*-axis strain: (a) BaTiO₃/SrTiO₃; (b) KNbO₃/KTaO₃; (c) BaTiO₃/KNbO₃.

超晶格 BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃ 中, 表明了四方相铁电超晶格 BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃ 在轴向压应变条件下结构不稳定, 只有轴向拉应变才会促进超晶格四方相的存在.

3.3 无铅钙钛矿超晶格原子Born有效电荷分析

图4给出了不同轴向应变条件下BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃ 和BaTiO₃/KNbO₃ 结构中A和B原子在z方向的Born有效电荷Z₃₃^{*}, 可以看出, 这三种无铅双层超晶格中原子Z₃₃^{*}的大小变化规律有所不同, 超晶格中两组分中的A位原子(Ba, Sr和K)沿z方向的Born有效电荷随轴向应变的变化波动不大, 说明应变作用下氧十二面体中的A位各原子与O原子之间主要是离子键作用, 无共价键作用, 对整个超晶格铁电贡献较小. BaTiO₃/SrTiO₃中的Z₃₃^{*}(Ba)和Z₃₃^{*}(Sr)分别在2.5 e和2.1 e附近波动; KNbO₃/KTaO₃中的Z₃₃^{*}(K₁)和Z₃₃^{*}(K₂)都维持在1.1 e附近, 说明结构中的K₁和K₂原子处在同样的电子结构中; BaTiO₃/KNbO₃中的Z₃₃^{*}(Ba)和Z₃₃^{*}(K)分别在2.5 e和1.1 e附近波动. 超晶格中B位原子(Ti, Nb和Ta)沿z方向的Born有效电荷随轴向应变的变化比较明显, 都有降低的趋势, 说明B位原子电荷在轴向应变作用下沿c轴方向向O原子转移. Ba-

TiO₃/SrTiO₃和KNbO₃/KTaO₃中的Z₃₃^{*}(B)在轴向压应变时变化较小, 轴向拉应变时变化较大, 这与原子结构中B位原子偏离氧八面体中心的距离是有一定关系的, 因为在轴向压应变时, 这两种超晶格B位原子偏移距离都维持在一个恒定的值, 轴向拉应变时才急剧增大. 说明轴向压应变不能够明显改变超晶格中各原子c轴电荷分布, 对轴向的铁电性能影响不大; 只有轴向拉应变才会明显改变超晶格中各原子c轴电荷分布, 轴向应变促进了B位原子电荷沿c轴方向向O原子转移, 有利于超晶格c轴方向的极化提高. 而在BaTiO₃/KNbO₃中B位原子Z₃₃^{*}(Ti)和Z₃₃^{*}(Nb)随应变的增大存在连续性降低的趋势, 与原子偏移距离连续变化相对应, 这归因于超晶格两个铁电相组分BaTiO₃与KNbO₃极化相互作用, 有利于超晶格中各个原子电荷再分布.

图5给出了不同轴向应变条件下BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃和BaTiO₃/KNbO₃结构中A和B原子在x和y方向的平均Born有效电荷Z_{xy}^{*}. 从图中可以看出A位原子的Z_{xy}^{*}的Born有效电荷的大小随应变变化很小. BaTiO₃/SrTiO₃中的Z_{xy}^{*}(Ba)和Z_{xy}^{*}(Sr)有轻微减小的趋势, Z_{xy}^{*}(Ba)从2.75 e减小到2.65 e, Z_{xy}^{*}(Sr)从2.65 e减小到2.63 e; KNbO₃/KTaO₃中的Z_{xy}^{*}(K₁)和Z_{xy}^{*}(K₂)都维持在1.15 e附近, 说明结构中的K₁和K₂原子

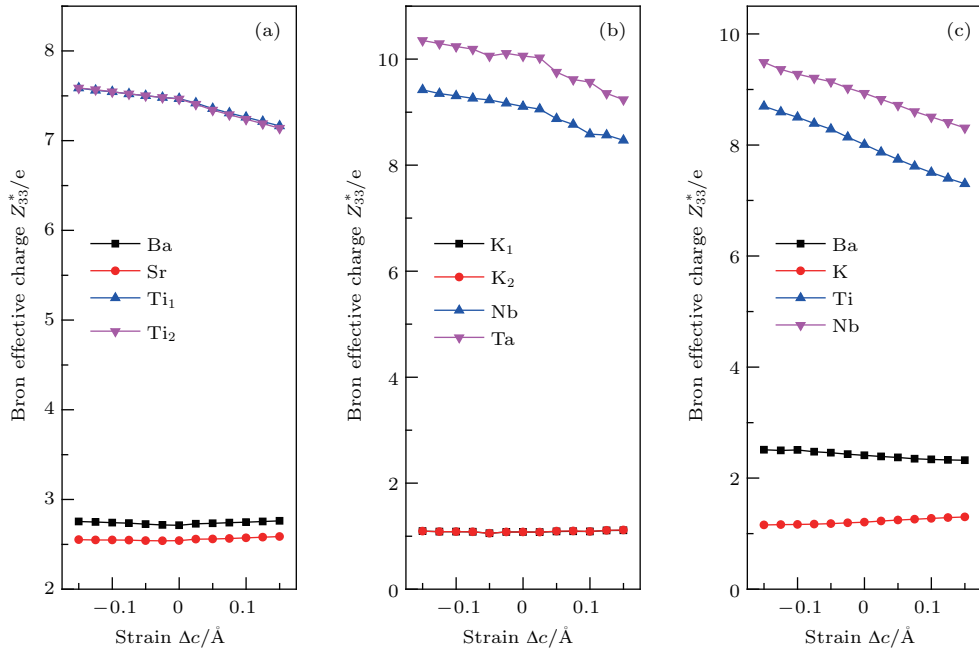


图4 轴向应变条件下A和B原子z方向的Born有效电荷 Z_{33}^* (a) BaTiO₃/SrTiO₃; (b) KNbO₃/KTaO₃; (c) BaTiO₃/KNbO₃
 Fig. 4. Born effective charges along z direction Z_{33}^* of A and B atoms versus c-axis strain: (a) BaTiO₃/SrTiO₃; (b) KNbO₃/KTaO₃; (c) BaTiO₃/KNbO₃.

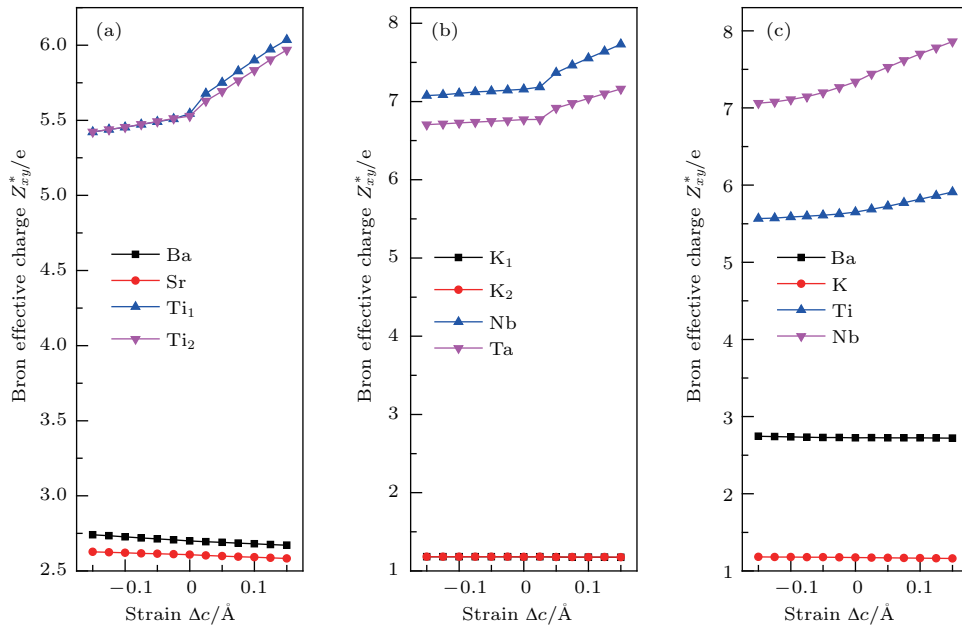


图5 轴向应变条件下A和B原子xy方向的平均Born有效电荷 Z_{xy}^* (a) BaTiO₃/SrTiO₃; (b) KNbO₃/KTaO₃; (c) BaTiO₃/KNbO₃
 Fig. 5. Average Born effective charges along xy direction Z_{xy}^* of A and B atoms versus c-axis strain: (a) BaTiO₃/SrTiO₃; (b) KNbO₃/KTaO₃; (c) BaTiO₃/KNbO₃.

处在同样的电子结构中; BaTiO₃/KNbO₃ 中的 Z_{xy}^* (Ba) 和 Z_{xy}^* (K) 分别在 2.75 e 和 1.15 e 附近波动. 超晶格中两组分的 B 位原子 (Ti, Nb 和 Ta) 在 x 和 y 方向的 Born 有效电荷随轴向应变的变化比较明显. 在这三种无铅双层超晶格中 B 位原子的 Z_{xy}^* 的 Born 有效电荷随应变从压应变到拉应变

的变化不断增强, 与 z 方向的 Born 有效电荷随应变的变化呈现相反的趋势, 说明 B 位原子与氧八面体中氧原子的强烈作用下, 特别是 B 位原子中 Ti 3d, Nb 4d 和 Ta 5d 轨道电子与 O 2p 轨道电子相互作用, O 原子电荷沿 xy 方向向 B 位原子转移. Z_{xy}^* (B) 在轴向拉应变的增长速率明显大于轴

向压应变增长速率,特别是在BaTiO₃/SrTiO₃和KNbO₃/KTaO₃这两种超晶格中增长速率明显,说明拉应变更有利于超晶格电荷的再分布.

3.4 无铅钙钛矿超晶格的极化性能

图6展示了轴向应变与体积之间的关系.从图6可以看出,随轴向应变的增大,晶胞体积*V*都有增大的趋势,而且增大趋势很接近.超晶格BaTiO₃/SrTiO₃晶胞的体积相对而言较小,KNbO₃/KTaO₃和BaTiO₃/KNbO₃这两种双层超晶格在无应变时晶胞体积相当,超晶格BaTiO₃/KNbO₃体积随应变的变化速率略大于KNbO₃/KTaO₃.

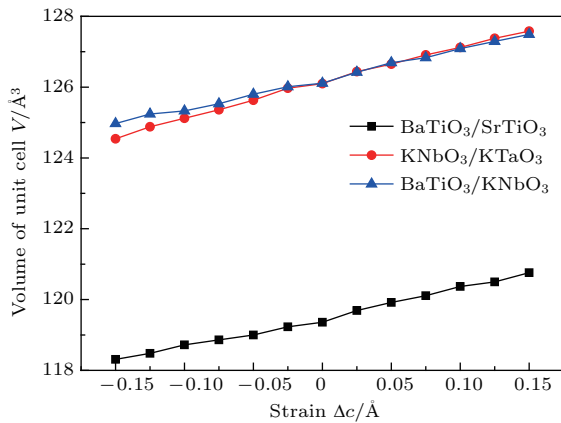


图6 轴向应变条件下BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃和BaTiO₃/KNbO₃超晶格的晶胞体积

Fig. 6. Unit cell volumes of BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃ and BaTiO₃/KNbO₃ superlattices versus *c*-axis strain.

图7为在BaTiO₃/SrTiO₃, KNbO₃/KTaO₃和BaTiO₃/KNbO₃沿轴向的整体极化强度以及*A*, *B*原子的轴向极化贡献随轴向应变的变化曲线.可以看出BaTiO₃/SrTiO₃和KNbO₃/KTaO₃在轴向压应变和拉应变区间的极化强度变化较大.在轴向压应变-0.15—0 Å之间, BaTiO₃/SrTiO₃中*P*(Ba)和*P*(Sr)维持在零附近,与*A*位原子偏离氧十二面体中心的距离为零相对应. *P*(Ti₁)和*P*(Ti₂)在+0.26 C/m²和-0.26 C/m²左右,与Ti₁和Ti₂分别偏离氧八面体中心0.033 Å和-0.033 Å相对应,而且随应变的变化不大,结构中*A*, *B*原子的极化贡献之和接近零.这主要是因为BaTiO₃/SrTiO₃中铁电层BaTiO₃层对顺电相SrTiO₃层产生极化影响,氧八面体中心*B*位都是Ti原子,在压应变条件下两个组分中Ti原子产生相反的铁电位移和极

化,并且*A*位Ba, Sr原子位移接近零,如图3(a)所示,导致总极化接近零.在轴向压应变-0.15—0 Å之间,超晶格KNbO₃/KTaO₃中*B*位Nb, Ta原子位移为零,而且KNbO₃和KTaO₃层中K原子铁电位移很小并且方向相反,如图3(b)所示,导致其在压应变条件下总极化接近零.而超晶格BaTiO₃/KNbO₃在轴向压应变-0.15—0 Å之间总的极化强度不为零, BaTiO₃成分中*P*(Ba)和*P*(Ti)和KNbO₃成分中*P*(K)和*P*(Nb)都不为零,随应变都有增大的趋势,如图3(c)所示,这可以解释为超晶格BaTiO₃/KNbO₃中各原子在压应变条件下都存在不同程度的铁电位移,超晶格两铁电组分极化相互作用有利于产生铁电行为.

当轴向拉应变在0—0.15 Å之间,超晶格BaTiO₃/SrTiO₃和KNbO₃/KTaO₃中各原子的极化贡献显著增大,特别是*B*位原子Ti, Nb和Ta的极化贡献,总的极化强度也显著提高,这归因于在拉应变条件下*B*位原子大的铁电位移以及大的Born有效电荷. BaTiO₃/SrTiO₃中的*P*(Ti₂)明显大于*P*(Ti₁), *P*(Ti₁)从零附近增加到0.08 C/m², *P*(Ti₂)从零附近增加到0.17 C/m²,在拉应变条件下顺电相SrTiO₃层受到铁电相BaTiO₃轴向极化影响, SrTiO₃层中Ti原子铁电位移由负向转变为正向. *P*(BaTiO₃/SrTiO₃)也从零显著增加到0.28 C/m². KNbO₃/KTaO₃中*A*位K原子对整体的极化贡献很小,极化强度主要来自*B*位原子Nb, Ta,这两种原子不仅具有很大的Born有效电荷,而且偏离氧八面体中心距离也是最大的, *P*(Nb)从零附近增加到0.14 C/m², *P*(Ta)从零附近增加到0.15 C/m²的过程中, *P*(KNbO₃/KTaO₃)也从零显著增加到0.30 C/m²左右.在超晶格KNbO₃/KTaO₃中,顺电相KTaO₃受到铁电相KNbO₃极化影响,从顺电相转变为铁电相,这可以从Ta原子在拉应变条件下产生了大的铁电位移看出来.在超晶格BaTiO₃/KNbO₃中*A*位原子Ba, K极化随应变变化不大, *P*(Ti)从0.02 C/m²附近增加到0.09 C/m², *P*(Nb)从0.12 C/m²附近增加到0.18 C/m², *P*(BaTiO₃/KNbO₃)也从0.12 C/m²附近显著增加到0.26 C/m²左右.拉应变对超晶格BaTiO₃/KNbO₃的极化影响不如对超晶格BaTiO₃/SrTiO₃和KNbO₃/KTaO₃的极化影响大,超晶格BaTiO₃/KNbO₃中两个铁电组分极化相互影响更有利于原子的电荷再分布,一定程度上缓解了原子铁电的位移.总体而言*B*位原子因为与氧原子

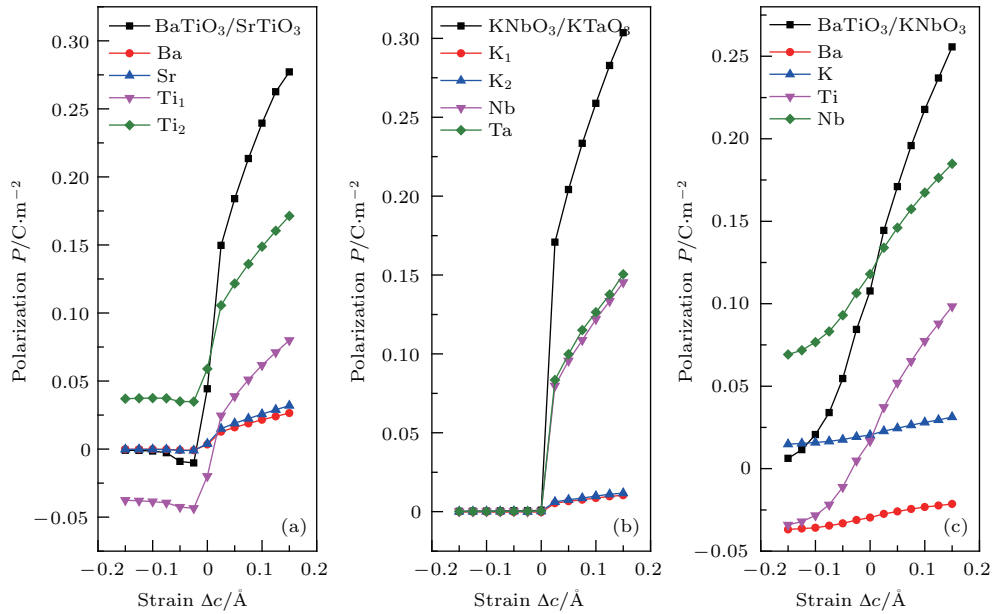


图 7 轴向应变条件下超晶格的整体极化强度以及 A 和 B 位原子的极化贡献

Fig. 7. Total polarization of superlattices and polarization contribution of A and B atoms versus c-axis strain.

的强烈的共价作用, 大的 Born 有效电荷使得 $P(B)$ 在整体的极化强度中占据重要的地位, 另一个重要因素就是 B 原子偏离氧八面体中心的距离大.

3.5 无铅钙钛矿超晶格的压电性能

对不同轴向应变条件下的结构, 我们都是通过约束性的结构优化, 反复计算优化, 直到晶胞的 x 和 y 方向的应力张量 (σ_{11} 和 σ_{22}) 都小于 0.01 GPa 得到的, 并且记录下 z 方向的应力张量 σ_{33} . 根据 z 方向的应力张量, 可以计算出晶胞 z 方向的受力 δ_{33} . 图 8 给出了 $BaTiO_3/SrTiO_3$, $KNbO_3/KTaO_3$ 和 $BaTiO_3/KNbO_3$ 轴向应变条件下晶胞 z 方向的受力 δ_{33} 的变化趋势. 随着压应变 -0.15 \AA 到拉应变 0.15 \AA 过程中, $BaTiO_3/SrTiO_3$, $KNbO_3/KTaO_3$ 和 $BaTiO_3/KNbO_3$ 晶胞 z 方向的受力 δ_{33} 都缓慢减小到零, 然后反向增大. 另外, $KNbO_3/KTaO_3$ 晶胞所受的应力最大, 其次是 $BaTiO_3/SrTiO_3$. 并且在拉应变过程中, δ_{33} 随应变而变化的速率减小. 应变条件下晶胞 z 方向的受力 δ_{33} 大小以及变化速率, 会对后一步的压电常数 d_{33} 产生非常大的影响. 这三种无铅超晶格, 在压应变时的极化强度变化都非常小, 特别是 $BaTiO_3/SrTiO_3$, $KNbO_3/KTaO_3$, 极化值接近于零, 压电常数 d_{33} 是极化 P 随应力 δ_{33} 的变化率, 可见 d_{33} ($BaTiO_3/SrTiO_3$) 和 d_{33} ($KNbO_3/KTaO_3$) 在压应变的压电常数几乎接近于零. 因此我们主要研

究拉应变过程的压电行为, 找出 $BaTiO_3/SrTiO_3$, $KNbO_3/KTaO_3$ 和 $BaTiO_3/KNbO_3$ 随轴向拉应变的变化规律.

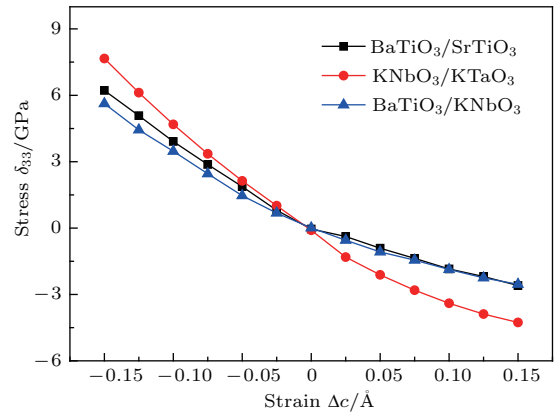


图 8 $BaTiO_3/SrTiO_3$, $KNbO_3/KTaO_3$ 和 $BaTiO_3/KNbO_3$ 超晶格轴向应变条件下晶胞 z 方向的受力 δ_{33}

Fig. 8. Stress δ_{33} along z direction of unit cell in $BaTiO_3/SrTiO_3$, $KNbO_3/KTaO_3$ and $BaTiO_3/KNbO_3$ superlattices versus c-axis strain.

图 9 给出了 $BaTiO_3/SrTiO_3$, $KNbO_3/KTaO_3$ 和 $BaTiO_3/KNbO_3$ 在出现明显压电行为时整体的压电常数以及 A, B 原子的压电贡献, 去掉了压应变和拉应变较小时压电行为不明显的区域. 从图中可以看出, $BaTiO_3/SrTiO_3$ 和 $KNbO_3/KTaO_3$ 都是在拉应变为 0.1 \AA 时出现了明显的压电行为, $BaTiO_3/KNbO_3$ 在拉应变为 0.025 \AA 时出现了明显的压电行为. 这归因于铁电超晶格 $BaTiO_3/KNbO_3$ 在靠近压应变区域仍然存在一定

的极化, 所以其可以在较小的拉应变时会出现明显的压电行为. 从图9可以看出, 超晶格 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ 的压电系数 d_{33} 要优于超晶格 $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$, 这是由于在超晶格 $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ 电荷再分布缓解了拉应变对极化性能的影响, 导致超晶格 $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ 极化随拉应变的变化不如超晶格 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$

和 $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ 明显. 随着拉应变增加, 整体的压电系数 d_{33} 和 A, B 位原子的压电贡献 $d(A), d(B)$ 都缓慢增加. 从 A, B 位原子的压电贡献中可以看出, B 位原子的压电贡献 $d(B)$ 远大于 A 位原子的压电贡献 $d(A)$, 整体的压电系数 d_{33} 主要来自氧八面体中 $d(B)$ 的贡献, $d(A)$ 的贡献几乎接近于零.

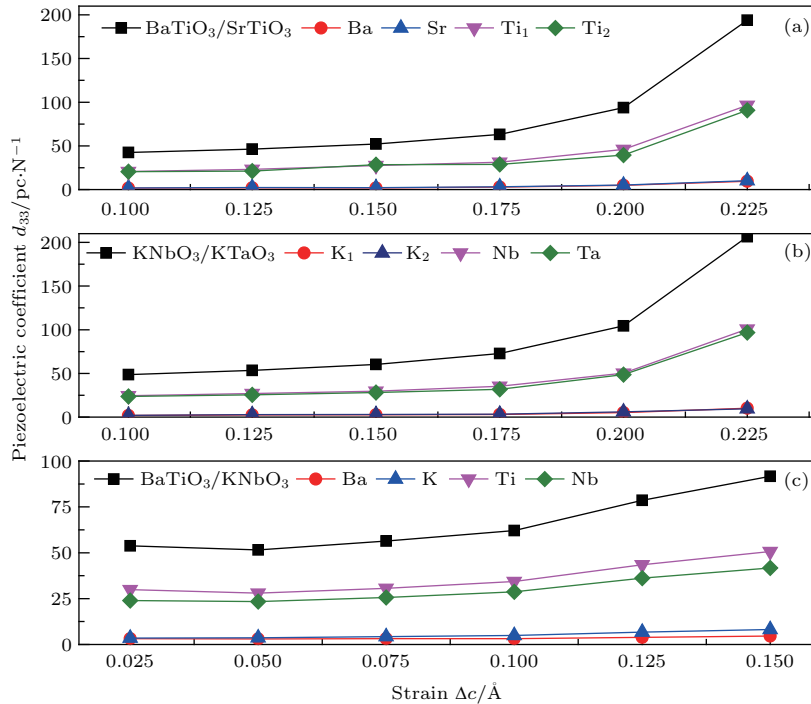


图9 轴向拉应变条件下超晶格的整体压电常数以及 A 和 B 原子的压电贡献

Fig. 9. Total piezoelectric coefficients of superlattices and piezoelectric contribution of A and B atoms versus c -axis strain.

4 结 论

1) 通过对无铅双层铁电超晶格 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ 和 $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ 原子结构的分析, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ 在轴向压应变时, A, B 原子偏离氧十二面体中心和氧八面体中心的距离变化很小, 维持在一恒定的值, 而在拉应变时才显著增大.

2) 通过对超晶格的极化性能分析, 发现这三种超晶格的极化强度在压应变时很小, 特别是在 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ 中极化强度几乎接近于零, 到拉应变时才显著提高, 可知超晶格的极化性能与 A, B 原子偏离氧十二面体中心和氧八面体中心的距离有很大的相关性. 当施加轴向拉应变 $0-0.15 \text{ \AA}$, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ 中各原子的极化贡献显著增大, 特别是 B 位原子

Ti, Nb 和 Ta 的极化贡献使总的极化强度也显著提高. $P(\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3)$ 和 $P(\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3)$ 分别从零显著增加到 0.28 C/m^2 和 0.30 C/m^2 , $P(\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3)$ 从 0.12 C/m^2 附近显著增加到 0.26 C/m^2 .

3) 通过对超晶格压电性能分析, 当施加一定拉应变后, 这三种超晶格才会出现明显的压电行为, 并且整体的压电行为主要来自于氧八面体中心 B 位原子的贡献. $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ 都是在拉应变为 0.1 \AA 时才出现了明显的压电行为, $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ 在拉应变为 0.025 \AA 时出现了明显的压电行为.

参考文献

[1] Zhou Q F, Xu X C, Gottlieb E J 2007 *Ferroelectrics, and Frequency Control* 54 668

- [2] Jeon Y B, Sood R, Jeong J H 2005 *Sensors and Actuators A: Physical* **122** 16
- [3] Li G Y, Pan T, Xia X J 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 400 (in Chinese) [李颀颖, 潘涛, 夏小建 1997 物理学报 **46** 400]
- [4] Wang J L, Hu W D 2017 *Chin. Phys. B* **26** 037106
- [5] Zhu Z Y, Wang B, Wang H, Zheng Y, Li Q K 2007 *Chin. Phys.* **16** 01780
- [6] Wang Y X, Zhong W L, Wang C L, Zhang P L, Su X T 2002 *Chin. Phys.* **11** 714
- [7] Wu X F, Rabe K M, Vanderbilt D 2011 *Phys. Rev. B* **83** 020104
- [8] Seo S S A, Lee H N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 232904
- [9] Sinsheimer J, Callori S J, Bein B 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 167601
- [10] Zhu X N, Gao T T, Xu X 2016 *Appl. Mater. Interf.* **8** 22309
- [11] Al Aqtash N, Alsaad A, Sabirianov R 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 074112
- [12] Yin J, Yuan G L, Liu Z G 2012 *Mater. China* **31** 26 (in Chinese) [殷江, 袁国亮, 刘治国 2012 中国材料进展 **31** 26]
- [13] Wang X P, Wu J G, Xiao D Q 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2905
- [14] Rödel J, Webber K G, Dittmer R 2015 *J. Europ. Ceram. Soc.* **35** 1659
- [15] Park J, Soh Y A, Aeppli G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 081604
- [16] Venkatesan M, Kavle P, Porter S B 2014 *IEEE Trans. Magn.* **50** 2201704
- [17] Shao Q S, Liu S Y, Zhao H, Yu D S, Cao M S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047103 (in Chinese) [邵庆生, 刘士余, 赵辉, 余大书, 曹茂盛 2012 物理学报 **61** 047103]
- [18] Fang L M 2012 *Acta Phys. Sin.* **60** 056801 (in Chinese) [房丽敏 2012 物理学报 **60** 056801]
- [19] Shi J, Grinberg I, Wang X L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 094105
- [20] Wang J J, Meng F Y, Ma X Q 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 034107
- [21] Huijben M, Brinkman A, Koster G 2009 *Adv. Mater.* **21** 1665

Piezoelectric effect mechanism in lead-free tetragonal perovskite short-period superlattices*

Zhu Zhen-Ye[†]

(School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Graduate School, Shenzhen 510855, China)

(Received 21 December 2017; revised manuscript received 29 January 2018)

Abstract

There is no relevant research on the relationship between the piezoelectric behavior of superlattice and the internal cations. In this paper, by the first-principles method of density-functional theory, we study the polarizations and piezoelectric contributions of cations A and B in three lead-free tetragonal perovskite ferroelectric superlattices ($\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ and $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$). By calculating atomic structures and atomic Born effective charges of three superlattices under different axial strain conditions (-0.15 – 0.15 Å), the polarization and piezoelectric coefficients of superlattices and internal cations are obtained. With the axial compressive strain changing from -0.15 to 0 Å, the variations of displacements $D(A)$ and $D(B)$ of cations A and B in lead-free superlattices are very small, and displacements $D(A)$ and $D(B)$ significantly increase as the axial tensile strain (0 – 0.15 Å) is applied, indicating that the axial compressive strain is not beneficial to the ferroelectric displacement in the tetragonal superlattice, especially in $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ nor $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ superlattices. The tetragonal ferroelectric superlattices $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ may be unstable under the condition of the axial compressive strain, and only the axial tensile strain can promote the existence of tetragonal phase in superlattice. As the axial strain is applied, Born effective changes of A -site cations in three lead-free tetragonal superlattices are small, and $Z_{33}^*(B)$ gradually declines, and $Z_{xy}^*(B)$ continually rises. The axial strain induced charges are transferred from the B -site cations to O atoms along the c -axis, and the charges are transferred from O atoms to B -site cations along the xy direction. The variation rate of Born effective charges under the condition of the axial tensile strain is greater than under the condition of the axial compressive strain, especially in superlattices $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$, showing that the axial tensile strain is more beneficial to the redistribution of atomic charges in the superlattices. Under the condition of the axial compressive strain, the total polarizations of superlattices $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ are close to zero; while polarizations of superlattices $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ gradually increase with the axial compressive strain varying from -0.15 to 0 Å. There are atomic ferroelectric displacements in superlattice $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$, and the interaction between BaTiO_3 ferroelectric layer and KNbO_3 ferroelectric layer contributes to the generation of ferroelectric behavior. When the axial tensile strain (0 – 0.15 Å) is applied, the polarization contributions of B -site cations in superlattices $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ increase significantly, especially the polarization contributions of B -site cations Ti, Nb and Ta, and the total polarization is obviously improved. The effect of the tensile strain on polarization of $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ is smaller than on polarizations of $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$. The interaction between two ferroelectric layers in $\text{BaTiO}_3/\text{KNbO}_3$ contributes to the redistribution of atomic charges, and alleviates ferroelectric displacements of atoms to some extent. The polarization contribution of B -site cations is largest, because of their large Born effective charges and ferroelectric displacements. When the tensile strain reaches a certain threshold, tetragonal superlattices will present obvious piezoelectric behavior. With the tensile strain increasing, total piezoelectric coefficient d_{33} and piezoelectric contributions of A , B -site cations both increase. The piezoelectric behaviors of lead-free superlattices are mainly attributed to the B -site cations.

Keywords: lead-free perovskite ferroelectric superlattice, polarization, piezoelectric coefficient, first-principles calculation

PACS: 77.55.Px, 77.65.Bn, 77.65.Ly, 77.22.Ej

DOI: 10.7498/aps.67.20172710

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11372085) and the Shenzhen Science and Technology Project, China (Grant No. JCYJ20150625142543461).

† Corresponding author. E-mail: zhuzy@hit.edu.cn