

BaTiO₃/SrTiO₃ (1 : 1) 超晶格的晶格动力学、介电和压电性能的第一性原理研究*

王江舵 代建清[†] 宋玉敏 张虎 牛之慧

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(2013年11月7日收到; 2014年2月26日收到修改稿)

对于 BaTiO₃/SrTiO₃ (BTO/STO) 沿 [001] 方向有序的 1 : 1 超晶格, 从最高对称性的 $P4/mmm$ 结构出发, 用第一性原理计算了布里渊区中心声子, 通过冻结不稳定声子得到 $P4mm$ 和 $Amm2$ 结构, 进一步冻结不稳定声子得到其基态单斜 Cm 结构. 计算了三种畸变结构的自发极化及 Cm 结构的电子和声子对介电和压电的贡献. 分析表明: ϵ_{22} 和 ϵ_{26} 主要来自于频率为 197, 146 和 97 cm^{-1} 的 A'' 声子的贡献; ϵ_{33} 和 ϵ_{33} 主要来自于频率为 189 和 139 cm^{-1} 的 A' 声子的贡献; ϵ_{11} 和 ϵ_{11} 主要来自于频率为 246 cm^{-1} 的 A' 声子的贡献. 根据离子对介电和压电张量各分量的贡献可知, Ti 和 O 离子对介电和压电有比较大的贡献.

关键词: BaTiO₃/SrTiO₃, 第一性原理, 介电, 压电

PACS: 63.20.dk, 77.65.-j

DOI: 10.7498/aps.63.126301

1 引言

钙钛矿铁电氧化物材料, 由于其特殊的物理性能和在各领域的重要应用, 如电、光、微波设备和无线电通信等而成为一个重要的研究领域^[1-8]. 随着薄膜生长技术的发展, 已经可以成功制造氧化物超晶格. 之前的研究表明, 氧化物超晶格相比于传统固态合成的方法制造的材料, 能够提高物理性能或具有新的功能^[9]. 因此, 人们对人造超晶格进行了广泛的理论和实验研究.

由于 BaTiO₃/SrTiO₃ (BTO/STO) 超晶格具有优越的极化及其相关性能, 一些科研小组对其进行了大量的研究. 实验上 Tsurumi 等^[10] 用分子束外延的方法在 Nb 掺杂 SrTiO₃ 上生长了 BTO/STO 超晶格, 并测量了其介电性能和折射率. Kim 等^[11] 用脉冲激光沉积技术在 MgO(100) 基板上生长了厚度从 1 个周期到 125 个周期的 BTO/STO 超晶格, 并研究了其介电非线性. Shimuta 等^[12] 用脉冲激光沉积技术在铌掺杂

SrTiO₃ (100) 单晶基板上生长 BTO/STO 超晶格, 并研究了其极化性能. 理论上 Neaton 和 Rabe^[13] 用第一性原理研究了一系列以 SrTiO₃ 为基板的 BTO/STO 短周期超晶格的基态结构和自发极化. Johnston 等^[14] 用第一性原理计算研究了平面应变 BTO/STO 超晶格的对称性降低及极化. 朱振业等^[15] 研究了应力作用下 BTO/STO 超晶格的结构和极化. Zhu 等^[16] 研究了 BTO/STO 和 PTO/STO 超晶格的铁电性起源和不同的极化行为. 孔祥兰等^[17] 研究了沿 [001] 方向有序的 BTO/STO 超晶格的电子结构和光学性质. 何建平^[18] 用第一性原理计算研究了 BTO/STO 三种有序构型的晶格结构和对应的电子结构. 但目前尚缺乏对声子及每个离子对介电、压电的贡献的研究.

本文选择了 Sr 和 Ba 沿 [001] 方向有序排列的 BTO/STO (1 : 1) 10 个原子的原胞进行计算. 采用最高对称性的四方 $P4/mmm$ 相作为初始结构, 研究了它的结构不稳定性. 然后通过冻结其不稳定声子得到低对称性 $P4mm$ 和 $Amm2$ 结构, 再通过进

* 国家自然科学基金 (批准号: 51162019) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: djqkust@sina.com

一步冻结得到基态 Cm 结构. 计算了畸变结构的自发极化及基态 Cm 相的介电和压电响应. 为了进一步研究主要的介电、压电贡献, 我们把声子介电张量和内应变压电张量分别分解成每个离子和每个模的贡献, 分析其物理机制. 希望能够对钙钛矿铁电氧化物超晶格及相关材料的实验和理论研究提供一些参考.

2 方法

本文的第一性原理计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 和密度泛函微扰理论 (DFPT) 的 VASP 软件包 [19,20]. 计算采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函 [21]. 用缀加投影波赝势描述价电子和离子之间的相互作用能. Sr, Ba, Ti 和 O 离子的价电子组态分别为 $4s^2 4p^6 5s^2$, $5s^2 5p^6 6s^2$, $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 和 $2s^2 2p^4$. 所有计算的平面波截断能均取 500 eV, 布里渊区积分采用 $6 \times 6 \times 3$ Monkhorst-Pack k 点网格. 结构优化时, 高斯展宽宽度采用 0.05 eV, 当 Hellmann-Feynman 力低于 $1 \text{ meV}/\text{\AA}$ 时停止对离子位置和原胞参数的弛豫. 计算自发极化采用 Berry phase 理论 [22]. 计算声子频率、介电张量和压电应力系数用密度泛函微扰理论的线性响应的应变类型微扰 [23].

3 结果与讨论

3.1 结构弛豫与自发极化

BTO/STO 沿 [001] 方向有序超晶格所具有的最高对称性结构为 $P4/mmm$ 结构 (图 1). 表 1 列出了结构优化后的原胞晶格参数. $P4/mmm$ 结构中 $a = 3.950 \text{ \AA}$, 与 BaTiO_3 和 SrTiO_3 实验值 (分别为 3.994 和 3.905 \AA [24]) 的平均值 3.9495 \AA 及 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 固溶体中 $a = 3.9471 \text{ \AA}$ [25] 非常接近. 通过计算 $P4/mmm$ 结构布里渊区中心的声子频率来了解它的结构不稳定性. 表 2 给出了 $P4/mmm$, $P4mm$ 和 $Amm2$ 结构布里渊区中心声子的频率 (cm^{-1})、不可约表示、光学活性和模式有效电荷. $P4/mmm$ 结构最不稳定的两个模是红外活性的, 一个属于 A_{2u} 不可约表示, 极化沿 z 轴方向, 另一个是双重简并的, 属于 E_u 不可约表示, 极化在 xy 面. A_{2u} 和 E_u 声子的模式有效电荷分别是 13.30 和 13.33. 为了弄清对铁电不稳定性影响显著的离子, 对 A_{2u} 和 E_u 模中每个离子的本征位移进

行了分析 (表 3). 结果表明 Ti 和 O 离子对两种不稳定声子贡献最大. 不同类型的 O 离子对 A_{2u} 和 E_u 模的贡献是不同的. 对于 A_{2u} 模来自 O3 离子的贡献要大于来自其他 O 离子的贡献. 而对于 E_u 模 O1 和 O2 离子的贡献要大一些.

然后通过分别冻结 A_{2u} 和 E_u 不稳定声子得到 $P4mm$ 和 $Amm2$ 结构, 其能量和晶格参数列于表 1. $P4mm$ 结构比 $P4/mmm$ 结构的每个原胞的能量要低大约 26 meV, $Amm2$ 结构比 $P4/mmm$ 结构每个原胞的能量要低大约 33 meV.

BTO/STO (1 : 1) 含有 10 个原子的超晶格共有 30 个自由度, 其中有 3 个是声学模式. 对其布里渊区中心声子模用群理论分析分解成它们的不可约表示. 对于 $P4mm$ 对称性结构, Γ 点的光学模可以分解为

$$\Gamma_{\text{opt}} = 7A_1 \oplus 2B_1 \oplus 9E,$$

A_1 模和双重简并的 E 模既是红外又是 Raman 活性的, B_1 模是 Raman 活性的. 对于 $Amm2$ 结构, Γ 点的光学模可以分解为

$$\Gamma_{\text{opt}} = 8A_1 \oplus 4A_2 \oplus 8B_1 \oplus 7B_2,$$

其中 A_2 模只是 Raman 活性的, 而其他所有的模都既是红外活性又是 Raman 活性的.

下面通过分析布里渊区中心声子来研究 $P4mm$ 和 $Amm2$ 结构的稳定性. 对于 $P4mm$ 结构, 存在一对频率为 $106.5i \text{ cm}^{-1}$ 双重简并的虚频声子. 对称性分析表明这对不稳定声子模属于 E 不可约表示, 其模式有效电荷为 12.10. 从表 3 中可以看出, 对双重简并 E 模的本征位移有最大贡献的是 O1, O2 和 O3 离子, 另外 Ti1 离子也有比较大的贡献. 对于 $Amm2$ 结构, 存在一个频率为 $63.6i \text{ cm}^{-1}$ 的虚频声子, 不可约表示为 B_1 , 模式有效电荷为 11.55. 对 B_1 模的本征位移有最显著贡献的是 O3 离子, 此外 O1, O2 和 Ti 也有很大贡献. 通过冻结 $P4mm$ 结构的双重简并的不稳定声子或冻结 $Amm2$ 结构的不稳定声子都可以得到 Cm 结构 (图 1). 计算不同畸变结构的能量可以看出基态是 Cm 结构, 其光学声子模可以分解为

$$\Gamma_{\text{opt}} = 16A' \oplus 11A'',$$

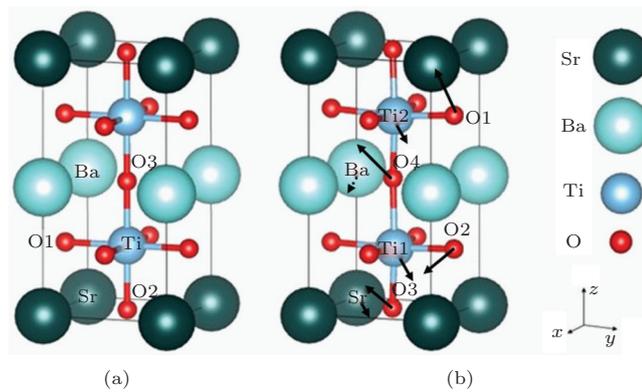
在 Cm 结构中所有的模既是红外活性的又是 Raman 活性的.

根据 Berry-phase 极化理论计算了三种畸变结构的自发极化. 对于 $P4mm$ 结构, 极化为

29.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 沿 [001] 方向. 本文的计算结果与文献 [26] 中的值 29.375 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 符合得非常好, 与文献 [13] 中有相同层数 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 的超晶格的极化值 28 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 也很接近. 对于 *Amm2* 结构, 极化为 33.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 沿 [110] 方向. 对于最低能量的 *Cm* 结构, 其极化平行于 [11 l] 方向, 其中 $l = 0.91$, 总的极化为 33.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 从三种畸变结构的极化值可以看出, 总的极化随着对称性降低而增大.

铅基复合钙钛矿合金如 PZT 等有极好的压电性能并存在准同型相界 MPB (morphotropic phase boundary), 在其附近有最大的压电系数 [27]. 这种特殊性能被认为是由于以单斜相为中间态的应变

诱发极化偏转产生的. 决定极化偏转发生的最重要的因素是不同的相之间非常接近的自由能 [28]. 在这种情况下, 有不同极化方向的两个高对称相之间会通过一个低对称相发生平滑的转变, 导致内部自由度和应变之间强的耦合 [29]. BTO/STO 超晶格有与之相似的结构特征. 对于 BTO/STO (1 : 1) 超晶格畸变 *P4mm* 相, *Amm2* 相和 *Cm* 相, 极化分别平行于 [001], [110] 和 [11 l] 方向, 其中 $l = 0.91$. 这几种畸变结构的自由能相差几个 meV, 所以可以发生极化偏转. 极化沿 [11 l] 方向的 *Cm* 相可以作为中间相, 沿 [001] 和 [110] 方向的极化可以通过 *Cm* 相连续的偏转, 这与文献 [30] 中的结果一致.



	WP	x	y	z
Sr	1 a	0	0	0
Ba	1 b	0	0	0.5
Ti1	2 h	0.5	0.5	0.244
O1	4 i	0	0.5	0.241
O2	1 c	0.5	0.5	0
O3	1 d	0.5	0.5	0.5

	WP	x	y	z
Sr	1 a	0.005	0	-0.003
Ba	1 a	-0.002	0	0.498
Ti1	1 a	-0.492	0	0.239
Ti2	1 a	-0.491	0	-0.251
O1	2 b	0.236	0.251	-0.237
O2	2 b	0.235	0.251	0.246
O3	1 a	0.483	0	0.004
O4	1 a	0.489	0	-0.493

图1 (网刊彩色) BTO/STO 10 原子超晶格的晶体结构 (a) 空间群为 *P4/mmm*; (b) 空间群为 *Cm*; 图中所示为原胞的结构示意图, 箭头所示为 *P4/mmm* 到 *Cm* 转变的原子移动方向, 结构参数也在图中列出, WP 为 Wyckoff 位置; 对 *P4/mmm* 而言, 原胞和晶胞结构一致; 而对 *Cm* 而言, 晶胞由两个原胞组成, 晶胞中包含 20 个原子 (晶格参数为 $a = 5.609 \text{ \AA}$, $b = 5.597 \text{ \AA}$, $c = 7.910 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90.16^\circ$)

表1 4 种结构的相对能量和 10 原子原胞的晶格参数 (*Amm2* 和 *Cm* 结构的晶胞中各包含 20 个原子, *Cm* 相的能量作为零参考点)

	能量/meV	原胞晶格参数					
		$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$
<i>P4/mmm</i>	34.52	3.950	3.950	7.900	90	90	90
<i>P4mm</i>	8.12	3.938	3.938	7.990	90	90	90
<i>Amm2</i>	1.42	3.972	3.972	7.862	90	90	89.83
<i>Cm</i>	0	3.962	3.962	7.910	90.12	90.12	89.88

表2 $P4/mmm$, $P4mm$ 和 $Amm2$ 结构布里渊区中心不稳定声子的频率、不可约表示、光学活性、模式有效电荷 $|Z_\lambda^*|$

	频率/cm ⁻¹	不可约表示	光学活性	$ Z_\lambda^* $
$P4/mmm$	107.0i	E_g	Raman	0
	187.2i	E_u	IR	13.33
	191.1i	A_{2u}	IR	13.30
$P4mm$	106.5i	E	IR&Raman	12.10
$Amm2$	63.6i	B_1	IR&Raman	11.55

表3 $P4/mmm$, $P4mm$ 和 $Amm2$ 结构的不稳定极化模每个离子的本征位移 (单位为Å)

		$P4/mmm$			$P4mm$		$Amm2$		
		$A_{2u}(191.1i)$	$E_u(187.2i)$		$E(106.5i)$		$B_1(63.6i)$		
		η_z	η_x	η_y	η_x	η_y	η_x		
1	Sr	0.0092	0.0098	0.0098	Sr	0.0161	0.0161	Sr	0.0143
2	Ba	0.0001	0.0006	0.0006	Ba	0.0005	0.0005	Ba	0.0017
3	Ti1	0.0658	0.0659	0.0659	Ti1	0.0710	0.0710	Ti1	0.0597
4	Ti1	0.0658	0.0659	0.0659	Ti2	0.0525	0.0525	Ti1	0.0597
5	O1	0.0675	0.0900	0.0680	O1	0.0835	0.0900	O1	0.0760
6	O1	0.0675	0.0680	0.0900	O1	0.0900	0.0835	O1	0.0760
7	O1	0.0675	0.0900	0.0680	O2	0.0783	0.0838	O1	0.0760
8	O1	0.0675	0.0680	0.0900	O2	0.0838	0.0783	O1	0.0760
9	O2	0.0680	0.0872	0.0872	O3	0.0833	0.0833	O2	0.0693
10	O3	0.1153	0.0548	0.0548	O4	0.0510	0.0510	O3	0.1095

3.2 介电与压电响应

对于最低能量的 Cm 结构, 我们计算了静态介电张量和宏观压电张量. 静态介电张量可以写成电子贡献 $\epsilon_{\infty,ij}$ 和声子贡献 $\epsilon_{ph,ij}$ 之和 [31],

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= \epsilon_{\infty,ij} + \epsilon_{ph,ij} \\ &= \epsilon_{\infty,ij} + \Omega_0^2 \sum_{\lambda} \frac{Z_{\lambda,i}^* Z_{\lambda,j}^*}{\omega_{\lambda}^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

ω_{λ} 和 $Z_{\lambda,i}^*$ 分别表示红外活性声子频率和 i 方向的模式有效电荷矢量, $\Omega_0^2 = 4\pi e^2 / (m_0 V_0)$ 是有效等离子体频率, 其中质量 $m_0 = 1$ amu, 电荷 e , 密度 $1/V_0$ (V_0 是 10 原子原胞体积).

表 4 给出了 BTO/STO 超晶格 Cm 结构的电子和声子对介电的贡献及总的介电张量. 对于 Cm 结构, 介电张量有 ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} 和 ϵ_{31} 4 个独立的分量. 平均介电常数 $\bar{\epsilon} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \epsilon_{ii}$. 电子介电张量对角线的值在 6—6.3 之间, 平均电子介电常数为

6.16, 与文献 [32] 中的电子介电常数值 6.5 很接近. 声子对介电贡献的平均值为 74.27, 可以看出声子贡献比电子贡献要大得多.

表4 Cm 结构电子和声子对介电的贡献、总的介电张量和平均介电张量

	ij				$\bar{\epsilon}_{\infty}$	6.16
	11	22	33	31		
$\epsilon_{\infty,ij}$	6.03	6.27	6.17	0.15	$\bar{\epsilon}_{\infty}$	6.16
$\epsilon_{ph,ij}$	53.12	90.50	79.19	25.26	$\bar{\epsilon}_{ph}$	74.27
ϵ_{ij}	59.15	96.77	85.36	25.41	$\bar{\epsilon}$	80.43

声子对介电的贡献存在各向异性, 最大的值是 $\epsilon_{ph,22}$ 为 90.5, 大约是 $\epsilon_{ph,11}$ 的 1.7 倍. 沿有最大介电常数的 y 轴自发极化为 0. 相反, 最小的介电常数分量在 x 方向, 而沿 x 方向的自发极化有最大的值. 结果表明, 越大的自发极化对应越小的介电值. 为了详细分析各向异性的起源, Cm 结构每个声子的振子强度和模式有效电荷列于表 5.

根据对称性, A' 声子的振子强度有3个非零分量 $S_{\lambda,11}$, $S_{\lambda,33}$ 和 $S_{\lambda,13}$, 而 A'' 声子只对 $S_{\lambda,22}$ 分量有贡献. 介电分量 $\epsilon_{\text{ph},22}$ 主要是由频率为 197, 146 和 97 cm^{-1} 的 A'' 声子贡献. 对 $\epsilon_{\text{ph},33}$ 的贡献主要来自频率为 139 和 189 cm^{-1} 的 A' 声子. 对 $\epsilon_{\text{ph},11}$ 贡献最大的是频率为 246 cm^{-1} 的 A' 声子. 对模的本征位移的分析表明: 频率为 246 cm^{-1} 的声子

中移动较大的是 O3, Ti1, Ti2 和 O1 离子; 频率为 197 和 189 cm^{-1} 的声子中 Ti1 和 Ti2 离子的移动是最大的; 频率为 146 cm^{-1} 的声子中移动最大的是 O3 离子, 另外 O1 和 O2 离子也有比较大的移动; 对于频率为 139 cm^{-1} 的 A' 声子移动最大的离子是 O4 离子, 另外 O1, O2 和 Sr 离子也有比较大的移动.

表5 基态 Cm 结构 A' 和 A'' 声子模频率 ω_λ (单位为 cm^{-1}), 模式有效电荷 $|Z_\lambda^*| = \sqrt{\sum_i Z_{\lambda,i}^{*2}}$, 振子强度 $S_{\lambda,ij} = \Omega_0^2 Z_{\lambda,ij}^* Z_{\lambda,ij}^* / \omega_\lambda^2$

A'					A''		
ω_λ	$S_{\lambda,11}$	$S_{\lambda,33}$	$S_{\lambda,13}$	$ Z_\lambda^* $	ω_λ	$S_{\lambda,22}$	$ Z_\lambda^* $
737	0	0.19	0	2.07	505	1.87	4.39
534	1.41	0.26	-0.61	4.4	476	0	0.09
518	0.05	0.27	0.11	2.12	327	0.33	1.19
503	0.23	0.49	0.33	2.71	300	0.09	0.57
480	0.11	0.47	0.22	2.4	273	0.29	0.29
328	0.36	0	-0.01	1.25	247	0.19	0.69
276	0.05	0.09	-0.07	0.69	221	0	0.06
268	1.37	0.61	-0.91	2.69	197	31.68	11.15
259	0.27	0.44	-0.34	1.55	163	0.53	1.12
246	16.37	4.73	-8.8	9.23	146	38.14	7.26
189	6.97	24.03	12.94	10.69	97	17.65	5.43
168	0.31	0.29	-0.3	1.16			
159	4.19	3.37	-3.76	4.14			
156	7.08	2.48	4.19	5.21			
139	9.55	39.95	19.53	8.09			
103	4.81	1.54	2.72	3.83			

表6 Cm 结构中每个离子对声子介电张量的贡献 (WP 为 Wyckoff 位置)

	WP	$\epsilon_{k,11}$	$\epsilon_{k,22}$	$\epsilon_{k,33}$
Sr	1a	3.43	5.88	3.06
Ba	1a	0.34	0.03	1.08
Ti1	1a	5.42	9.26	9.94
Ti2	1a	4.53	9.72	8.35
O1	2b	7.46	12.37	5.92
O2	2b	7.75	13.43	5.81
O3	1a	5.05	8.37	13.95
O4	1a	3.94	5.64	19.36

把声子对介电的贡献 $\epsilon_{\text{ph},ij}$ 分解成每个离子的贡献 $\epsilon_{k,ij}$ (表6). 从表6可以看出, O1 和 O2 对

$\epsilon_{\text{ph},22}$ 有最大的贡献, 另外 Ti1, Ti2 和 O3 也有很大的贡献. 而离子对 $\epsilon_{\text{ph},11}$ 的贡献与对 $\epsilon_{\text{ph},22}$ 的贡献作用相似. 对 $\epsilon_{\text{ph},33}$ 贡献最大的是 O4, 另外 O3, Ti1 和 Ti2 对 $\epsilon_{\text{ph},33}$ 也有很大的贡献. 根据振子强度 [33]

$$S_i = \sum_\alpha \left(\sum_{\beta,k} \frac{Z_{k,\alpha\beta}^* \xi(k,i)}{\sqrt{m_k}} \right)^2, \quad (2)$$

其中, $Z_{k,\alpha\beta}^*$ 是玻恩有效电荷, $\frac{\xi_\beta(k,i)}{\sqrt{m_k}}$ 为本征位移分析离子对介电张量对角线元素的贡献, 在 y 方向对介电贡献最大的是频率为 146 cm^{-1} 的声子, 其次为频率为 197 cm^{-1} 的声子. 在频率为 146 cm^{-1} 的声子中虽然 O1 和 O2 的本征位移比 O3 稍小, 但本征位移和玻恩有效电荷的乘积最大, 对介电的贡

献是最大的. 在频率为 197 cm^{-1} 的声子中, Ti1 和 Ti2 的本征位移和玻恩有效电荷比较大. 在 z 方向, 贡献最大的是频率为 139 cm^{-1} 的声子, 其次为频率为 189 cm^{-1} 的声子. 在频率为 139 cm^{-1} 的声子中, O4 有最大的本征位移和很大的玻恩有效电荷, 其次为 O3. 而在 189 cm^{-1} 的声子中, Ti1 和 Ti2 有最大的本征位移和玻恩有效电荷, O4 也有比较大的值. 所以, 对介电贡献最大的是 O1, O2 和 O4, 另外 O3, Ti1 和 Ti2 也有很大的贡献.

下面分析压电响应. 宏观压电张量的元素可以分为两部分: 均匀的或固定的应变贡献 $e_{iv,\text{hom}}$ 和由于不同电荷亚点阵的相对位移产生的内应变贡

献 $e_{iv,\text{int}}$ [34]:

$$e_{iv} = e_{iv,\text{hom}} + e_{iv,\text{int}} = e_{iv,\text{hom}} + \sum_{kj} \frac{ea_j}{V_0} Z_{k,ji}^* \frac{\partial u_{k,j}}{\partial \zeta_v}, \quad (3)$$

V_0 是体积, a_j 是晶格参数, $Z_{k,ji}^*$ 是离子 k 的波恩有效电荷, ζ_v 是应变张量元素. 从另一方面, 内应变贡献部分 $e_{iv,\text{int}}$ 可以分解成简正模的贡献 [35]:

$$e_{iv,\text{int}} = \sum_{\lambda} \frac{Z_{k,i}^*}{V_0} \frac{\partial \xi_{\lambda,i}}{\partial \zeta_v}, \quad (4)$$

其中 $Z_{k,i}^*$ 是沿 i 方向的模式有效电荷, $\frac{\partial \xi_{\lambda,i}}{\partial \zeta_v}$ 是模 λ 由于应变产生的振幅的改变.

表 7 Cm 结构中固定离子应变和内应变对总压电张量分量的贡献 (单位为 C/m^2)

	11	12	13	15	24	26	31	32	33	35
$e_{iv,\text{hom}}$	0.26	0.12	0.15	-0.04	-0.56	0.04	-0.09	-0.10	-0.16	0.08
$e_{iv,\text{int}}$	5.54	3.98	-2.68	-0.20	-0.80	7.25	1.78	1.38	-9.50	0.86
$e_{iv,\text{tot}}$	5.8	4.1	-2.53	-0.24	-1.36	7.29	1.69	1.28	-9.66	0.94

单斜 $Cm\text{BTO}/\text{STO}$ (1 : 1) 超晶格的压电张量有 10 个独立的分量 (表 7). 各分量中比较大的值是 e_{33} , e_{26} 和 e_{11} . e_{33} 的值为 $-9.66\text{ C}/\text{m}^2$. 通过分析每个离子对压电张量分量的贡献表明, 对 e_{33} 贡献最大的是 O4 离子, 除此之外 O3, Ti1 和 Ti2 也有比较大的贡献. 而 e_{26} 的计算值是 $7.29\text{ C}/\text{m}^2$, O1, O2, Ti1 和 Ti2 对其有比较大的贡献, 并且贡献的大小相近. 各离子对 e_{11} 的贡献与对 e_{26} 的贡献相似. 对比离子对介电的贡献 (表 6) 可以看出, 对介电分量贡献大的离子对压电分量的贡献也很大.

接下来分析每个声子对 $e_{iv,\text{int}}$ 的贡献. 根据对称性, 对 e_{26} 压电分量的贡献来自 A'' 模, 对其他分量的贡献来自于 A' 模 (表 8). 对于 e_{26} , 可以看到显著的贡献来自于频率为 $197, 146$ 和 97 cm^{-1} 的 A'' 声子. 对于 e_{33} , 主要的贡献来自于频率为 189 和 139 cm^{-1} 的 A' 声子. 对于 e_{11} 和 e_{12} , 主要来自于频率为 246 cm^{-1} 的 A' 声子的贡献. 与声子对介电的贡献对比可以看出, 声子对压电各分量的贡献与声子对介电各分量的贡献一致. 介电和压电响应属于极化相关性能, 可以分别表示成极化关于应用电场和宏观应变的派生物. 二者都可以分解成两部分: 电子的贡献和诱发离子亚点阵相对位移的贡献. 总之, 大的介电和压电值主要是由于分别在应用电场和宏观应变下 O 和 Ti 离子产生较大的移动

引起的.

表 8 Cm 结构中 A' 模和 A'' 模对内应变压电张量的贡献 (单位为 C/m^2)

ω_{λ}	A'			A''		
	e_{11}	e_{12}	e_{13}	e_{33}	e_{26}	
534	0.37	0.48	0.31	-0.13	505	0.32
246	2.07	1.52	1.25	-0.67	197	3.09
189	0.72	0.66	-1.86	-3.46	146	2.57
156	0.56	0.32	-0.33	-0.20	97	1.20
139	0.74	0.48	-2.05	-4.19		
103	0.48	0.21	-0.28	-0.16		

4 结 论

本文用第一性原理计算了 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (BTO/STO) 1 : 1 超晶格的布里渊区中心声子, 通过冻结不稳定声子得到 $P4mm$ 和 $Amm2$ 结构, 进一步冻结不稳定声子得到其基态单斜 Cm 结构. 并计算了三种畸变结构的自发极化及 Cm 结构的电子和声子对介电和压电的贡献. 通过分析表明, 总的极化随着对称性降低而增大, 而在自发极化越大的方向有越小的介电响应. 分析了来自于每个离子和每个声子的贡献, 并指出了显著的影

响因素. ε_{22} 和 e_{26} 主要来自于频率为 197, 146 和 97 cm^{-1} 的 A'' 声子; ε_{33} 和 e_{33} 主要来自于频率为 189 和 139 cm^{-1} 的 A' 声子; ε_{11} 和 e_{11} 主要来自于频率为 246 cm^{-1} 的 A' 声子的贡献. 对每个离子贡献的分析表明, Ti 和 O 离子对介电和压电有比较大的贡献, 且各离子对压电与对介电各分量的贡献非常相似.

参考文献

- [1] Chen C L, Shen J, Chen S Y, Luo G P, Chu C W, Miranda F A, van Keuls F W, Jiang J C, Meletis E I, Chang H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 652
- [2] Kim W J, Chang W, Qadri S B, Pond M J, Kirchoefer S W, Chrisey D B, Horwitz J S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1185
- [3] Lin Y, Chen X, Liu S W, Chen C L, Lee J S, Li Y, Jia Q X, Bhalla A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 577
- [4] Liu S W, Lin Y, Weaver J, Donner W, Chen X, Chen C L, Jiang J C, Meletis E I, Bhalla A S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3202
- [5] Alldredge L M B, Chang W, Kirchoefer S W, Pond J M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 222902
- [6] Zhao X Y, Liu S J, Chu J H, Dai N, Hu G J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5968 (in Chinese) [赵晓英, 刘世建, 褚君浩, 戴宁, 胡古今 2008 物理学报 **57** 5968]
- [7] Yu J, Liao J X, Jin L, Wei X B, Wang P, Wei X B, Xu Z Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077701 (in Chinese) [俞健, 廖家轩, 金龙, 魏雄邦, 汪澎, 尉旭波, 徐自强 2011 物理学报 **60** 077701]
- [8] Wang B K, Tian X X, Xu Z, Qu S B, Li Z R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 197703 (in Chinese) [王斌科, 田晓霞, 徐卓, 屈绍波, 李振荣 2012 物理学报 **61** 197703]
- [9] Ueda K, Tabata H, Kawai T 1998 *Science* **280** 1064
- [10] Tsurumi T, Ichikawa T, Harigai T, Kakemoto H, Wada S 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2284
- [11] Kim J, Kim Y, Kim Y S, Lee J, Kim L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3581
- [12] Shimuta T, Nakagawara O, Makino T, Arai S, Tabata H 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2290
- [13] Neaton J B, Rabe K M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1586
- [14] Johnston K, Huang X Y, Neaton J B, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 100103
- [15] Zhu Z Y, Wang B, Zheng Y, Wang H, Li Q K, Li C L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5986 (in Chinese) [朱振业, 王彪, 郑跃, 王海, 李青坤, 李晨亮 2007 物理学报 **56** 5986]
- [16] Zhu Z Y, Wang B, Wang H, Zheng Y, Li Q K 2007 *Chin. Phys.* **16** 1780
- [17] 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]
- [18] He J P, Lü W Z, Wang X H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097102 (in Chinese) [何建平, 吕文中, 汪小红 2011 物理学报 **60** 097102]
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [21] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [22] Resta R 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 899
- [23] Hamann D R, Wu X, Rabe K M, Vanderbilt D 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035117
- [24] Kim L, Kim J, Waghmare U V, Jung D, Lee J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214121
- [25] JCPDS card No. 39-1395 for bulk $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($a = 53.94710 \text{ \AA}$)
- [26] Tian W, Jiang J C, Pan X Q, Haeni J H, Li Y L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 092905
- [27] Park S E, Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [28] Fu H, Cohen R E 2000 *Nature* **403** 281
- [29] Tasnádi F, Alling B, Höglund C, Wingqvist G, Birch J, Hultman L, Abrikosov I A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 137601
- [30] Lisenkov S, Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 020102(R)
- [31] Cockayne E, Burton B P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 3735
- [32] Hlinka J, Zelezný V 2010 *Phys. Rev. B* **82** 224102
- [33] Thonhauser T, Rabe K M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 212106
- [34] Gironcoli S, Baroni S, Resta R 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2853
- [35] Cockayne E, Rabe K M 1998 *Phys. Rev. B* **57** 13973

First-principles study of the lattice dynamics, dielectric and piezoelectric response in BaTiO₃/SrTiO₃ (1 : 1) superlattice*

Wang Jiang-Duo Dai Jian-Qing[†] Song Yu-Min Zhang Hu Niu Zhi-Hui

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 7 November 2013; revised manuscript received 26 February 2014)

Abstract

The crystal structure, spontaneous polarization, contributions of electrons and phonons to the dielectric and piezoelectric responses of BaTiO₃/SrTiO₃ (1 : 1) 10-atom superlattice are calculated using first-principles. We explore the ground structure from the highest *P4/mmm* phase by successively freezing the unstable polar modes. We find that the ground structure possesses the *Cm* symmetry. The contributions of phonons to dielectric and piezoelectric tensor coming from individual atoms and individual modes are explored. Detailed analysis shows that the ϵ_{22} and e_{26} are mainly due to the *A''* phonons with $\omega_\lambda = 197$ and 146 cm^{-1} , while the *A''* phonons with $\omega_\lambda = 97 \text{ cm}^{-1}$ also make relatively large contributions. The ϵ_{33} and e_{33} are mainly due to the *A'* phonons with $\omega_\lambda = 189$ and 139 cm^{-1} . The ϵ_{11} and e_{11} are mainly due to the *A'* phonons with $\omega_\lambda = 246 \text{ cm}^{-1}$. On the other hand, the O and Ti atoms make great contributions to the lattice dielectric and piezoelectric responses.

Keywords: BaTiO₃/SrTiO₃, first-principles, dielectric, piezoelectric

PACS: 63.20.dk, 77.65.-j

DOI: 10.7498/aps.63.126301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51162019).

[†] Corresponding author. E-mail: djqkust@sina.com