

钙钛矿超晶格 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 的挠曲电效应*陈许敏^{1)†} 叶盼²⁾ 王继光¹⁾ 霍德璇³⁾ 曹东兴⁴⁾

1) (杭州电子科技大学理学院, 杭州 310018)

2) (杭州电子科技大学电子信息学院, 杭州 310018)

3) (杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州 310018)

4) (北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

(2022 年 5 月 18 日收到; 2022 年 6 月 17 日收到修改稿)

挠曲电效应是应变梯度与电极化之间的机电耦合, 存在尺寸效应, 在许多微纳米尺寸结构中起着非常重要的作用. 本文采用密度泛函理论, 对交错层 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格进行了系统的挠曲电效应研究, 通过探究超晶格在给定的应变梯度下的力电响应, 独立得到其纵向挠曲电系数、横向挠曲电系数和剪切挠曲电系数. 结果表明: 超晶格的横向、剪切挠曲电系数和纵向挠曲电系数较其组分材料有不同的变化, 其中超晶格的横向和剪切挠曲电系数分量分别较块体 BaTiO_3 提升约 6 倍, 较块体 SrTiO_3 提升 4.2 倍和 1.3 倍; 纵向挠曲电系数较其组成材料基本不变; 这种挠曲电系数分量不同程度提升的综合效果能够使超晶格 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 较其单一组分材料的挠曲电效应产生数倍提升. 本文对寻找性能优异的复合挠曲电材料具有一定理论指导意义.

关键词: 挠曲电效应, 第一性原理, 钙钛矿超晶胞**PACS:** 77.65.Ly, 63.20.dk, 68.65.cd**DOI:** 10.7498/aps.71.20220988

1 引言

钙钛矿结构过渡金属氧化物具有广泛的物理特性, 如铁电性、铁磁性、高温超导和巨磁阻性等, 是凝聚态物理和材料科学研究的热点^[1,2]. 应变梯度能够破坏晶体的反演对称性从而在材料中引起电极化, 即挠曲电效应^[3,4]. 挠曲电效应是材料应变梯度与电极化之间的耦合, 不受材料对称性和铁电材料居里温度等限制, 仅依赖于材料的尺寸特征^[5], 在许多微纳米尺寸结构中挠曲电效应对材料性质发挥主导作用^[6]. 随着对微纳米材料的深入研究, ABO_3 型钙钛矿材料在小尺寸状态下表现的挠曲电效应增强逐渐吸引了学者广泛的关注^[7]. Lu 等^[8]通过原子力显微镜尖端在 BaTiO_3 超薄膜中产生

应力梯度来调节挠曲电极化, 实现了采用纯机械力动态切换控制极化. Wen 等^[9]提出了基于铁基驻极体的挠曲电性驻极体, 发现施加非均匀变形的情况下挠曲电性驻极体表现出巨大的挠曲电响应.

钙钛矿材料中存在多种可能影响挠曲电效应的因素, 如内部微应变^[10]、极性纳米区域^[11]和表面压电性^[12]等, 都能很容易地对电极化产生影响, 从而耦合到挠曲电效应中. 表面压电性的研究表明, 表面/界面工程可能是控制和增强 SrTiO_3 等材料的挠曲电性能的可行途径^[12]. Zhang 等^[13]研究揭示了表面自发极化可能在块体的铁电材料中与挠曲电极化耦合, 导致实验上高估的挠曲电效应. 因此, 在实验上测量所得到的挠曲电系数通常是多种因素的竞争组合结果. Zhang 等^[14]研究发现, $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结以及 Nb 掺杂的 $\text{LaAlO}_3/$

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874011, 11972051) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 41790@hdu.edu.cn

SrTiO₃ 异质结的挠曲电系数比 LaAlO₃, SrTiO₃ 块体单晶材料提升了若干数量级, 并利用挠曲电效应在 LaAlO₃/SrTiO₃ 的异质结构的界面实现调节材料的电子输运性质.

利用异质界面引起的电荷、轨道、自旋以及晶格失配等自由度的重组逐渐成为调节材料电子结构的有力手段^[15]. 氧化物超晶格将具有不同性质的材料耦合在一起, 在氧化物超晶格中产生大量界面, 放大了界面效应的可能性, 从而影响超晶格应变下的电荷响应. Shu 等^[16] 研究表明复合材料比一般块体材料更容易存在显著的挠曲电效应. 随着氧化物薄膜制备技术的飞速发展, 制备具有原子尺度的钙钛矿过渡金属氧化物超晶格成为现实^[17]. 理论方面, 学者们详细研究了单晶材料的纵向、横向和剪切挠曲电系数, 包括 BaTiO₃ 和 PbTiO₃ 单晶材料的纵向挠曲电系数^[18,19] 和二者的横向和剪切挠曲电系数^[20]; 而超晶格材料的理论计算仅限于纵向挠曲电系数, 如 ¹SrTiO₃/¹PbTiO₃ (SPT)^[15]. 目前, 对钙钛矿超晶格材料的挠曲电效应综合研究很少报道. 本文通过构建由 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 以 1:1 的比例逐层交替的 ¹SrTiO₃/¹BaTiO₃ (SBT) 层状超晶格材料, 增加界面效应, 采用第一性原理密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 研究超晶格在应变梯度下的极化响应, 系统地计算和分析该超晶格材料的挠曲电效应, 包括纵向挠曲电系数、横向挠曲电系数和剪切挠曲电系数. 为制备具有优异挠曲电性能的钙钛矿过渡金属氧化物超晶格材料提供理论依据.

2 计算方法

本文采用基于 DFT^[21] 的第一性原理计算软件 VASP(Vienna *ab initio* simulation package)^[22], 交换关联势使用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函, 电子-离子交换关联作用采用投影缀加平面波势处理^[23], 电子平面波函数截止能量为 500 eV, 自洽场迭代的能量收敛标准为 1×10^{-5} eV. 布里渊区积分时, 采用 Monkhorst-Pack 的 k 网格^[24], 计算纵向和剪切挠曲电系数时采用 $6 \times 6 \times 1$, 计算横向挠曲电系数时采用 $1 \times 6 \times 1$.

挠曲电效应描述由四阶张量相关的应变梯度引起的极化响应:

$$P_i = \mu_{ijkl} \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial x_j}, \quad (1)$$

式中, P_i 为挠曲电诱导的极化强度, $\frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial x_j}$ 为应变梯度, μ_{ijkl} 为挠曲电张量系数. 根据挠曲电效应的定义可知, 通过构造一个具有已知应变梯度的系统, 然后计算由应变梯度诱导的极化强度, 可以得到该体系的挠曲电系数. 晶胞的极化强度是零电场条件下由应变梯度导致的原子位移极化, 极化强度由玻恩有效电荷、晶胞体积和晶格中原子的相对位移决定:

$$P_\alpha = \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa, \beta} Z_{\kappa, \alpha \beta} \delta_{\kappa, \beta}, \quad (2)$$

其中, P_α 是沿着 α 方向的自发极化, Ω 表示晶胞体积, $Z_{\kappa, \alpha \beta}$ 是材料中原子的玻恩有效电荷, $\delta_{\kappa, \beta}$ 是原子相对于中心对称结构晶格的位移.

SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 晶格参数如表 1, 超晶格系统模拟为 SrTiO₃ 和 BaTiO₃ 交替生长的层状材料, 系统呈现 1/1 层状. 计算模拟超晶格系统在 SrTiO₃ 衬底上沿 (001) 方向生长, 因此, 超晶格采用了 SrTiO₃ 的面内晶格常数, 并对超晶格的 c/a 进行了系统优化.

表 1 结构晶格常数
Table 1. Structural lattice constant.

结构	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
SrTiO ₃ ^[17]	3.898	3.898	3.898
BaTiO ₃ ^[17]	3.985	3.985	3.985
SBT	3.898	3.898	4.034

3 计算结果与分析

3.1 纵向挠曲电系数

纵向挠曲电极化是 z 方向的应变梯度所引起的该方向上的极化, 该极化和应变梯度的耦合关系式为

$$P_{3333} = \mu_{3333} \frac{\partial \varepsilon_{33}}{\partial z}. \quad (3)$$

P_{3333} 是 z 方向的极化, $\partial \varepsilon_{33} / \partial z$ 表示沿 z 方向的应变梯度, μ_{3333} 表示纵向挠曲电系数. 图 1 给出了 $1 \times 1 \times N$ (N 为晶胞层数) 纵向挠曲电超晶胞模型. 图 1(a) 是 SrTiO₃/BaTiO₃ 的无应变超晶胞结构, 该超晶胞模拟 BaTiO₃ 生长在基底为 SrTiO₃ 交替层排列的情形. 考虑对图 1(a) 所示的超晶胞结构

施加沿 Z 方向周期性的应变:

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_{\max} \cos\left(2\pi \frac{z}{h}\right), \quad (4)$$

其中 $\varepsilon(z)$ 表示坐标 z 处的应变值, h 为超晶胞 Z 方向高度, ε_{\max} 为最大应变. 超晶胞原子沿 Z 方向的位移为

$$\delta(z) = \int_0^z \varepsilon(z) dz = \frac{\varepsilon_{\max} h}{2\pi} \sin\left(2\pi \frac{z}{h}\right). \quad (5)$$

将 (5) 式形式的原子位移施加在图 1(a) 所示的超晶胞结构中, 即得到图 1(b) 示意的内含应变梯度的 SBT 超晶胞模型, 晶胞内材料的应变梯度为

$$\frac{\partial \varepsilon_{33}}{\partial z} = -\frac{2\pi \varepsilon_{\max}}{h} \sin\left(2\pi \frac{z}{h}\right). \quad (6)$$

因此, 建立了 SBT 超晶格与应变梯度保持相同周期性的计算模型, 如图 1(b) 所示, 在图 1(b) 中余弦形式的应变分布使得 $h/4$ 和 $3h/4$ 位置的平均应变为零, 压电极化为零, 消除了压电效应对极化的贡献, 同时该位置晶胞的应变梯度最大, 对应的挠曲电效应最大, 可以提供最大的挠曲电极化.

为了使图 1(b) 所示的超晶胞维持应变梯度的状态, 在施加应变 ε_{33} 后, 固定 A 位原子 (Sr 或 Ba) 的位置, 弛豫 Ti 和 O 原子到它们的平衡位置. 对应变结构进行优化后, 检查未固定的原子位置, 以查看松弛的超晶胞中是否仍然存在梯度应变. 图 2 显示了 Z 方向不同高度的超晶胞在 $\varepsilon_{\max} = 0.5\%$ 情况下原子位移的分布情况, 图 2(a)—(d) 对

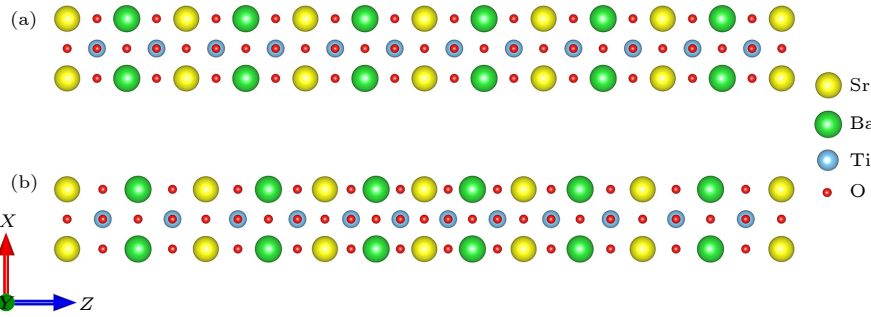


图 1 $1 \times 1 \times N$ 纵向挠曲电超晶胞模型 (a) 无应变; (b) 施加纵向应变

Fig. 1. $1 \times 1 \times N$ supercell model for longitudinal flexoelectricity: (a) Strain-free supercell; (b) supercell with longitudinal strain.

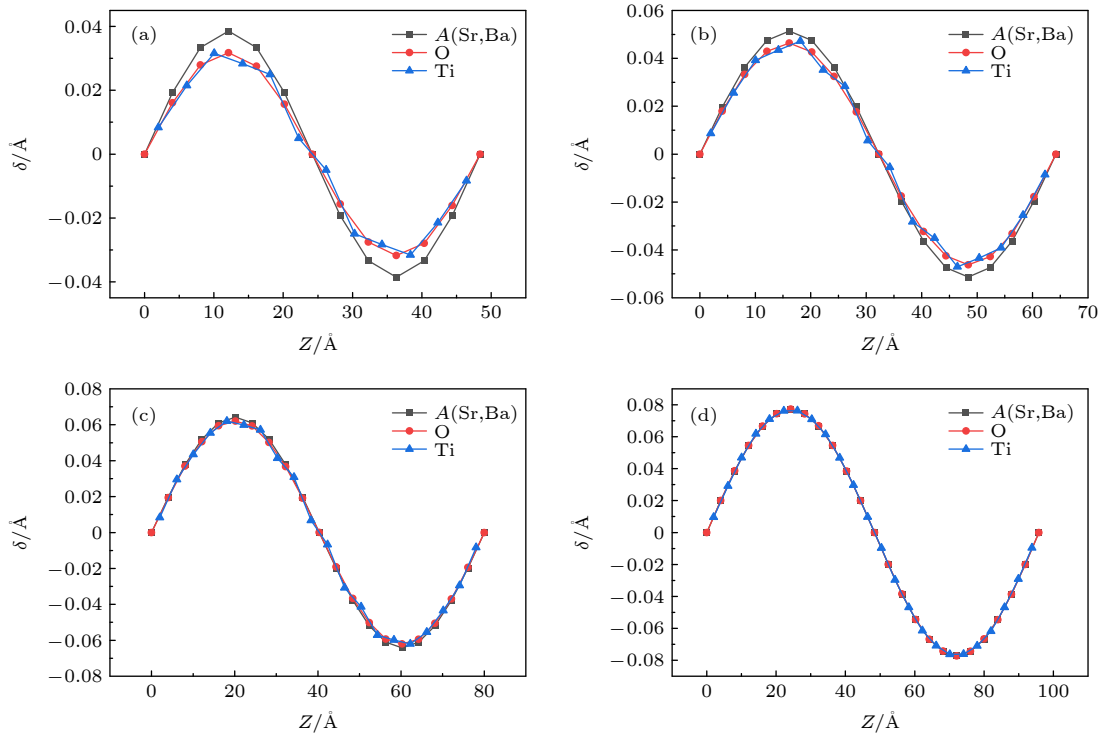


图 2 $1 \times 1 \times N$ 超晶胞中 A 位原子和 Ti, O 原子 Z 方向的位移 (a) $N = 12$; (b) $N = 16$; (c) $N = 20$; (d) $N = 24$

Fig. 2. Atomic displacement along z direction in $1 \times 1 \times N$ supercell: (a) $N = 12$; (b) $N = 16$; (c) $N = 20$; (d) $N = 24$.

应的晶胞层数 N 分别为 12, 16, 20, 24. 图 2 表明弛豫后超晶胞中的余弦应变梯度仍然存在. 通过图 2(a) 可以看出, 弛豫原子的位移比固定 A 位原子的位移小, 意味着松弛原子的应变梯度小于预设的固定 A 位原子的应变梯度. 而挠曲电系数由位移极化和应变梯度的比值得到, 所以较小的梯度会导致高估的挠曲电系数. 固定原子和弛豫原子的位移之间的差异在很大程度上是与超晶胞尺寸有关. 图 2(b)—(d) 显示, 随着超晶胞尺寸逐渐变大, 弛豫原子的应变梯度和受约束的 A 位原子的应变梯度之间的差异逐渐减小. 图 2(c), (d) 中显示的超晶胞中原子间的应变梯度差异几乎消失. 间接表明, 为了施加应变梯度而选择约束 A 位原子是可靠的. 这表明模拟计算时超晶胞的尺寸是影响挠曲电系数的一个重要原因. 由此推测, 随着超晶胞尺寸的增大, 晶格中固定原子和弛豫原子的应变梯度最终趋于一致, 由 $N = 24$ 情况下可以得到 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格的纵向挠曲电系数 μ_{333} 为 -0.308 nC/m .

3.2 横向挠曲电系数计算模型

横向挠曲电效应是 X 方向的应变引起沿 Z 方向上的极化, 该极化和应变梯度的耦合关系式为

$$P_{3311} = \mu_{3311} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial z}. \quad (7)$$

为了计算横向挠曲电系数, 构造了图 3(a) 所示的 $M \times 1 \times N$ 的超晶胞, M 为超晶胞 X 方向的尺寸. 为模拟计算横向挠曲电效应, 对图 3(a) 中的超晶胞两侧对称施加应变形式. 如图 3(b) 所示, 该应变在 X 方向上关于蓝色虚线轴对称分布, 沿 Z 方向呈余弦式变化, 且在 X 方向越靠近对称轴, 余弦形式的应变幅值越小, 在对称轴处为零, 该应变表达式为

$$\varepsilon_{11}(z) = \varepsilon_{\max} \cos\left(\frac{2\pi z}{h}\right). \quad (8)$$

(8) 式对应的原子位移表达式为

$$\delta(x_1) = (x_1 - x_0) \varepsilon_{\max} \cos\left(\frac{2\pi z}{h}\right), \quad (9)$$

$\delta(x_1)$ 表示坐标为 x_1 的原子在 X 方向的水平位移, x_0 表示图 3(b) 所示的蓝色对称轴沿 X 方向的坐标. 图 3(b) 中超晶胞的应变梯度为

$$\frac{\partial \varepsilon_{11}(z)}{\partial z} = -\frac{2\pi \varepsilon_{\max}}{h} \sin\left(2\pi \frac{z}{h}\right). \quad (10)$$

分析 (8) 式和 (10) 式可知, 应变和应变梯度在 Z 方向上呈周期性, 并且与超晶胞的周期一致. 因此, 横向挠曲电效应引起的极化分布在 Z 方向也是周期性的且在边界处连续, 从而可以减小退极化场的影响. 为了保持弛豫前后晶胞单元在 X 方向上的总长度不变, 固定超晶胞两侧边缘的原子, 以保持超晶胞体积保持不变.

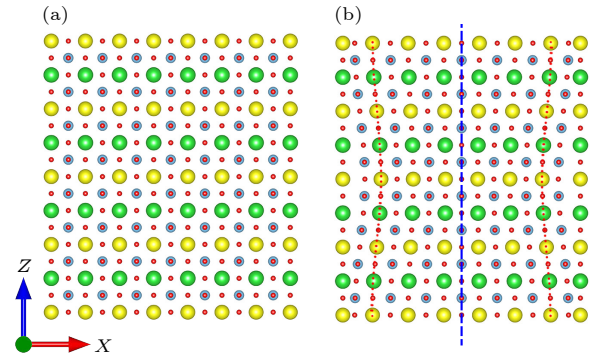


图 3 $M \times 1 \times N$ 的横向挠曲电超晶胞模型 (a) 无应变; (b) 施加横向应变

Fig. 3. $M \times 1 \times N$ supercell model for transverse flexoelectricity: (a) Strain-free supercell; (b) supercell with transverse strain.

为保持图 3(b) 所示超晶胞内的应变, 在施加应变 $\varepsilon_{11}(z)$ 后, 固定 Ba, Sr 原子在 X 方向的坐标, 但允许在其他两个方向弛豫; Ti 原子和 O 原子不受约束, 可以在各个方向弛豫. 结构优化后, 超晶胞 Y 方向上的原子没有发生应变, 即 $\varepsilon_{22} = 0$. 对 Z 方向的晶胞没有限制, 表明晶胞中原子可以在 Z 方向上自由弛豫. 原子弛豫到它们的平衡位置时, (10) 式的应变梯度仍然存在于超晶胞中内部. 选取超晶胞中对称轴上的晶胞来考虑挠曲电系数, 因为此处的晶胞受水平方向上对称的应变, 能消除水平退极化场的影响. 对于 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格, 极化也可能通过压电效应产生, 为了准确计算横向挠曲电系数, 需尽可能消除压电效应的影响. 根据 (8) 式, 位于超晶胞中间列 $h/4$ 和 $3h/4$ 位置的晶胞水平应变为零, 不受压电效应的影响, 同时从 (10) 式可知, 此处的应变梯度最大, 挠曲电效应最大. 因此, 选择超晶胞中间列 $h/4$ 和 $3h/4$ 处的晶胞来计算横向挠曲电极化强度, 不仅可以消除压电贡献, 而且由于其最大的应变梯度而具有最大的挠曲电性.

对施加了应变的 $M \times 1 \times N$ 超晶胞进行结构优

化, 最大应变设置为 $\varepsilon_{\max} = 0.5\%$. 经过测试, 为维持超晶胞应变梯度的存在, 设置 $M = 7$ 比较合适. 图 4(a)–(c) 是超晶胞在不同纵向尺寸下的原子水平位移, 在 Z 方向上单胞层数分别为 $N = 8, 12, 16$. 图 4 显示了超晶胞结构优化后 O 原子弛豫到趋于固定原子的应变状态, 证明了结构优化后的超晶胞处于应变梯度状态.

从图 4(a) 可以看出, 弛豫后晶胞内 O 原子的位移分布呈余弦形式, 但与固定 A 位原子的位移差异明显. 随着超晶胞纵向尺寸的增加, 图 4(b) 中的固定原子和非固定原子之间的差异进一步减小. 图 4(c) 中 O 原子的位移曲线几乎收敛到与 Ba/Sr 的位移曲线相一致. 在 $h/4$ 和 $3h/4$ 的特定位置, Sr/Ba 原子位移曲线和 O 原子的位移曲线相交且 Z 方向的位移基本为 0, 如图 4(c) 中的第 4 个和第 5 个红点 (从左到右) 所示. 因此, 如果我们选择这些特定的位置来计算超晶胞的挠曲电系数, 就可以忽略压电效应的影响. 由于超晶胞内周期性位移分布, 以及垂直极化沿 z 方向的连续性, 使其在超晶胞的顶部和底部边界没有退极化场, 同时中间一列晶胞不受水平去极化场影响. 因此, 超晶胞尺寸的

变化, 并不会引起退极化场对挠曲电系数的影响.

图 4(d) 中的实线对应于图 4(c) $N = 16$ 时的纵向应变分布以及挠曲电极化分布. 可以看出, 对超晶胞在 X 方向上施加的横向应变梯度, 导致中间列的单晶胞在 Z 方向发生余弦形式的应变分布, 这意味着沿 Z 方向存在纵向应变梯度及其诱导的纵向挠曲电极化. 因此, 模拟计算横向挠曲电系数时, $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶胞的总挠曲电位移极化包括横向挠曲电极化和纵向挠曲电极化的贡献, 总挠曲电极化可表示为

$$P_3 - P_0 = \mu_{3311} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial z} + \mu_{3333} \frac{\partial \varepsilon_{33}}{\partial z}, \quad (11)$$

其中, P_0 是初始状态的自发极化, 对于非铁电晶体, $P_0 = 0$. (11) 式中由应变梯度诱导的位移极化可以根据玻恩有效电荷计算得到. 根据 (11) 式计算得到超晶胞中间一列的挠曲电极化情况, 如图 4(d) 中的虚线所示, 是 $N = 16$ 的超晶胞的极化分布. 可以看出, $h/4$ 和 $3h/4$ 处的局部极化强度达到最大且方向相反.

由于挠曲电极化中包含横向挠曲电极化和纵向挠曲电极化两种成分, 为了准确测量横向挠曲电系数, 需要消除纵向挠曲电极化的贡献. 由横向应

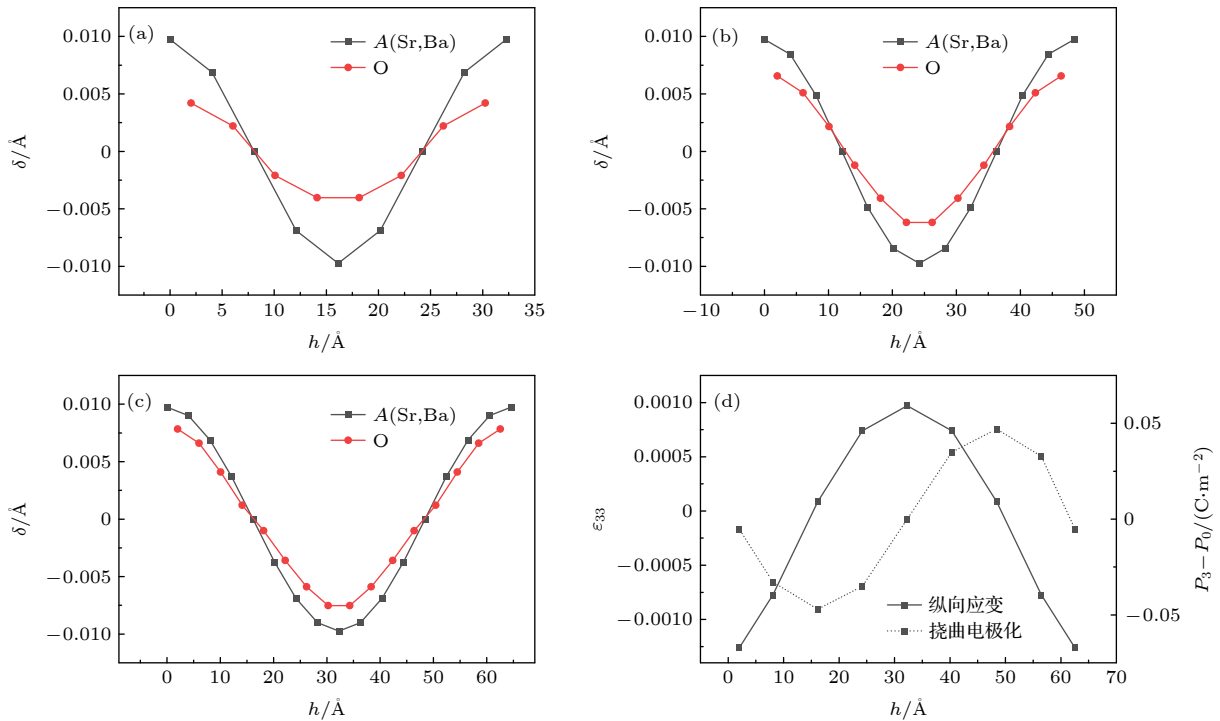


图 4 $7 \times 1 \times N$ 超晶胞中 A 位原子和 O 原子的 Z 方向位移 (a) $N = 8$; (b) $N = 12$; (c) $N = 16$; (d) $N = 16$ 超晶胞中的挠曲电极化分布和纵向应变分布

Fig. 4. Z displacement of A-atoms and O-atoms in $7 \times 1 \times N$ supercell: (a) $N = 8$; (b) $N = 12$; (c) $N = 16$; (d) the polarization and longitudinal strain along z direction with $N = 16$.

变引起的纵向挠曲电效应可以根据纵向应变梯度和纵向挠曲电系数的耦合得到, 其中纵向应变梯度可以根据图 4(a) 中的应变分布得到, 纵向挠曲电系数由前文的计算结果得到, 这里取 $\mu_{333} = -0.308 \text{ nC/m}$. 根据 (11) 式, 横向挠曲电系数计算如下:

$$\mu_{3311} = \left(P_3 - P_0 - \mu_{3333} \frac{\partial \varepsilon_{33}}{\partial z} \right) / \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial z}. \quad (12)$$

在图 4(d) 中最大挠曲电极化的位置计算得到的横向挠曲电系数 $\mu_{3311} = 9.87 \text{ nC/m}$.

3.3 剪切挠曲电系数

剪切挠曲电效应指沿 Z 方向变化的 X 方向的应变引起的 X 方向上的极化, 该极化和应变梯度的耦合关系用下式描述:

$$P_1 = \mu_{1313} \frac{\partial \varepsilon_{13}}{\partial z}. \quad (13)$$

根据剪切挠曲电效应的定义构造了一个计算剪切挠曲电系数的超晶胞, 如图 5(a) 所示, 对此超晶胞施加了沿垂直方向余弦变化的水平位移, 该位移表达式为

$$\delta x_1 = -\gamma \cos\left(\frac{2\pi z}{h}\right), \quad (14)$$

其中, γ 是剪切应变的比例因子. 图 5(b) 为施加剪切应变后的超晶胞模型, 由于原子的水平位移很小, 对 (12) 式做二阶求导得到超晶胞剪切应变梯度表达式为

$$\frac{\partial \varepsilon_{11}(z)}{\partial z} = -\gamma \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \cos\left(2\pi \frac{z}{h}\right). \quad (15)$$

对施加剪切应变后的超晶胞进行结构弛豫, Ba/Sr 原子 X 方向坐标在弛豫过程中固定, 其他原子各方向坐标允许弛豫到其平衡位置.

为了研究超晶胞的剪切挠曲电效应, 对不同纵向尺寸的剪切应变超晶胞模型进行了结构优化, 剪切应变系数 $\gamma = 0.3 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). 弛豫超晶胞结构后, 考察不同尺寸的超晶胞中应变梯度是否存在. 图 6(a)—(c) 给出了超晶胞中 Sr/Ba 原子和 O 原子位移的比较. 结果表明, 在图 6(a) 中, 对于较小的纵向尺寸 ($N = 12$), O 原子的位移并不收敛于固定 Sr 原子位置的位移. 当尺寸增加到 $N = 28$ 时, Sr 和 O 原子的位置保持一致, 如图 6(c) 所示, 这表明随着晶胞尺寸增大, 结构弛豫后超晶胞内

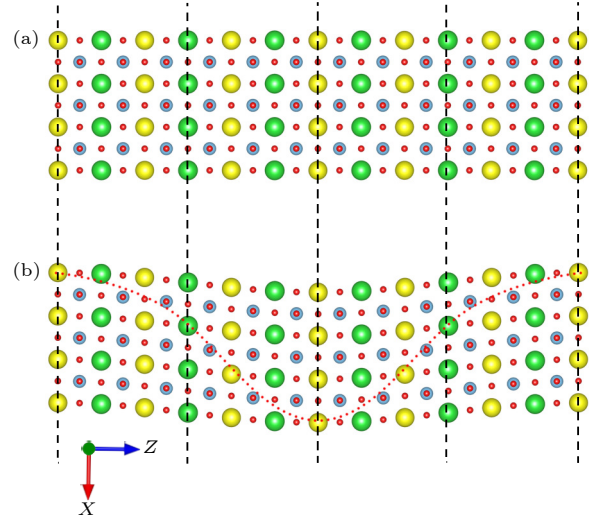


图 5 $M \times 1 \times N$ 的剪切超晶胞模型 (a) 无应变模型; (b) 施加剪切应变

Fig. 5. $M \times 1 \times N$ supercell mode for shear flexoelectricity: (a) Strain-free supercell; (b) supercell with shear strain.

固定原子与非固定原子最终能够维持预计的应变梯度.

对于没有压电效应和自发极化材料, 对极化的唯一贡献来自剪切挠曲电效应. 利用玻恩有效电荷计算超晶胞中的水平挠曲电极化, 图 6(d) 显示了 $N = 28$ 的超晶胞中的水平极化随 Z 高度的分布. 可以看出, 局域极化的分布与 (15) 式给出的应变梯度方程具有相同形式, 呈余弦形式变化. 从图 6(a)—(c) 可以看出, $h/2$ 晶胞位置处应变梯度最大, 挠曲电效应最强, 因此在 $h/2$ 晶胞位置来计算超晶格的剪切挠曲电系数. 根据 (13) 式计算在应变梯度最大的方向上的剪切挠曲电系数 μ_{1313} , 当 $N = 28$ 时, $\mu_{1313} = -9.02 \text{ nC} \cdot \text{m}^{-1}$.

3.4 结果讨论与分析

表 2 总结了不同块体材料和超晶格的挠曲电系数理论计算值. 块体 BaTiO_3 , SrTiO_3 , 超晶格 SBT 的横向挠曲电系数和剪切挠曲电系数均为 nC/m 量级, 对应的纵向挠曲电系数为次 nC/m 量级. 然而, SBT 超晶格的横向和剪切挠曲电系数相比于组成材料 BaTiO_3 和 SrTiO_3 都得到了数倍的增加; 其中, SBT 超晶格的横向、剪切挠曲电系数分量较块体 BaTiO_3 提升约 6 倍; 较块体 SrTiO_3 横向和剪切挠曲电系数分别提升 4.2 倍和 1.3 倍. 纵向、横向和剪切挠曲电系数的综合效果将决定 SBT 超晶格在实验上的挠曲电性能. SBT 超晶格

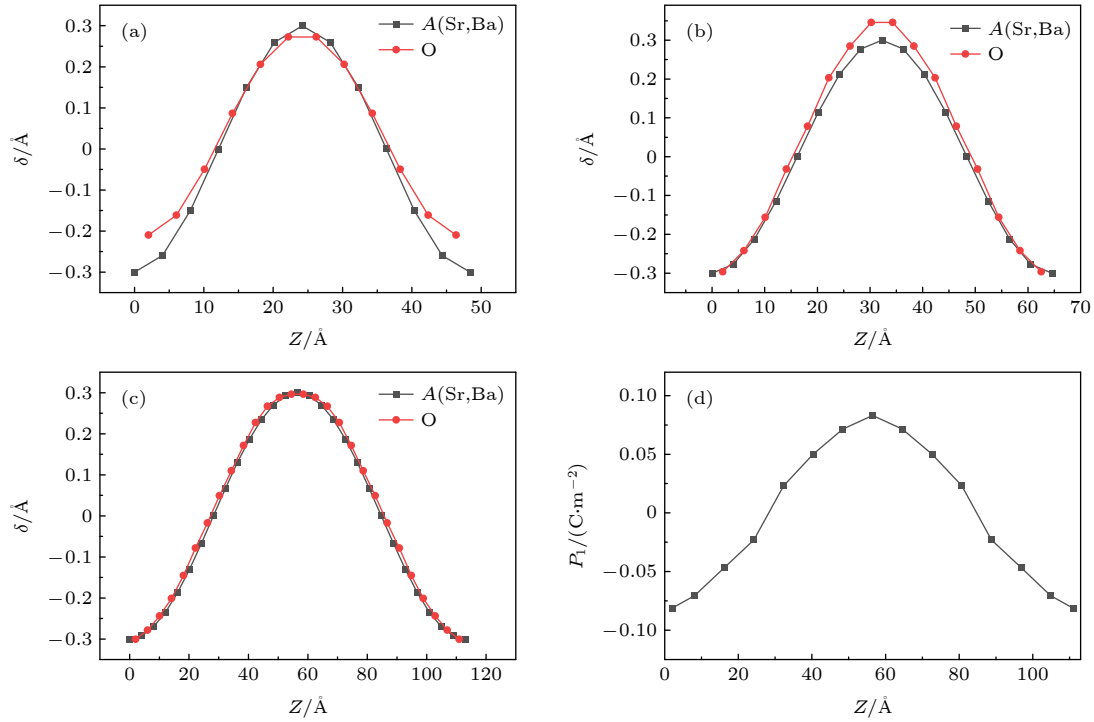


图 6 $3 \times 1 \times N$ 超晶胞中 A 位原子和 O 原子的 X 方向位移情况 (a) $N = 12$; (b) $N = 16$; (c) $N = 28$; (d) $N = 28$ 超晶胞中不同高度的 X 方向极化

Fig. 6. X displacement of A-atoms and O-atoms in $3 \times 1 \times N$ supercell: (a) $N = 12$; (b) $N = 16$; (c) $N = 28$; (d) X-polarization at various height inside supercell with $N = 28$.

材料在外界的应变梯度下在竖直方向产生的挠曲电场应当表示为^[8]

$$E_3 = \frac{f_{3311}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial z} + \frac{f_{3322}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\partial \varepsilon_{22}}{\partial z} + \frac{f_{1313}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\partial \varepsilon_{13}}{\partial x} + \frac{f_{2323}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\partial \varepsilon_{23}}{\partial y} + \frac{f_{3333}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\partial \varepsilon_{33}}{\partial z}. \quad (16)$$

其中, E_3 是竖直方向的挠曲电场, ε_0 是真空介电常数, ε_r 是应变下的介电常数, 等号右边第一项和第二项是横向挠曲电效应的结果, 第三项和第四项是剪切挠曲电效应的结果, 最后一项是纵向挠曲电效应的结果. 在 SBT 结构中, 横向和剪切挠曲电分量的增强对总体的挠曲电效应增强有显著效果. 因此, SBT 超晶格理论上可以拥有数倍于块体组成

材料的挠曲电性能.

SBT 超晶格的纵向挠曲电系数略微减小, 与 Hong^[18] 和 Xu 等^[20] 计算的块体钙钛矿材料 BaTiO_3 的挠曲电系数有相同的数量级. 一方面, 可能是由于 SrTiO_3 和 BaTiO_3 晶格失配影响原子在 c 方向的位移, 导致高估的应变梯度从而低估了挠曲电系数. 另一方面, 可能是由于原子堆垛顺序对极化产生影响, 不同的原子堆垛顺序会有不同的界面结构. Guo 等^[25] 研究发现, 在 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 异质结中, $\text{TiO}_2\text{-BaO}$ 界面结构产生的界面效应会削弱纵向挠曲电极化, SrO-TiO_2 界面效应会增强纵向挠曲电极化, 此外, 不同堆垛顺序异质结构的界面结合能表现出显著差异, 这种堆叠次序对纵向挠曲电极化的影响仍需进一步确认.

4 结 论

超晶格钙钛矿氧化物丰富的界面行为使其可能表现出优异的挠曲电性能. 本文构建了钙钛矿氧化物超晶格 SBT, 采用第一性原理计算了在给定的应变梯度下, 超晶格中的原子位移, 结合玻恩有效电荷, 得到挠曲电极化与应变梯度的耦合关系,

表 2 挠曲电系数汇总

Table 2. Summary of flexoelectric coefficient.

结构	$\mu_{3333} / (\text{nC} \cdot \text{m}^{-1})$	$\mu_{3311} / (\text{nC} \cdot \text{m}^{-1})$	$\mu_{1313} / (\text{nC} \cdot \text{m}^{-1})$
BaTiO_3 ^[16,20]	-0.36	1.6	-1.5
SrTiO_3 ^[16,20]	-0.89	2.3	-6.6
PbTiO_3 ^[15]	-0.417	—	—
SPT ^[15]	-2.405	—	—
SBT	-0.308	9.87	-9.02

即挠曲电系数. 通过构建超晶格的方式向材料中引入更多界面, 显著提升了材料的横向和剪切挠曲电系数, 是一种增强挠曲电效应的可靠思路, 系统且全面地丰富了挠曲电效应在超晶格中的研究, 为挠曲电系数的实验测量提供参考. 同时, 为获取较大挠曲电系数材料提供了一种可能的方法, 即通过组成交错结构的超晶格材料来调节挠曲电性器件的挠曲电响应, 为寻找和制备高性能的挠曲电材料提供了新思路.

参考文献

- [1] Narvaez J, Catalan G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 162903
- [2] Ma W, Cross L E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3440
- [3] Cross L E 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 53
- [4] Zhu W Y, Fu J Y, Li N, Cross L E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 192904
- [5] Shu L L, Wei X Y, Pang T, Yao X, Wang C L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 104106
- [6] Majdoub M S, Sharma P, Cagin T 2009 *Phys. Rev. B* **79** 119904
- [7] Nguyen T D, Mao S, Yeh Y W, Purohit P K, McAlpine M C 2013 *Adv. Mater* **25** 946
- [8] Lu H, Bark C W, Ojos D E D I, Alcalá J, Eom C B, Catalan G, Gruverman A 2012 *Science* **336** 59
- [9] Wen X, Li D F, Tan K, Deng Q, Shen S P 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 148001
- [10] Abdollahi A, Vasquez-Sancho F, Catalan G 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 205502
- [11] Biancoli A, Fancher C M, Jones J L, Damjanovic D 2014 *Nat. Mater* **14** 2
- [12] Stengel M 2014 *Phys. Rev. B* **90** 201112
- [13] Zhang X T, Pan Q, Tian D X, Zhou W F, Chen P, Zhang H F, Chu B J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 057602
- [14] Zhang F, Lv P, Zhang Y, Huang S, Wong C M, Yau H M, Chen X, Wen Z, Jiang X, Zeng C 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 257601
- [15] Plymill A, Xu H 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 144101
- [16] Shu L, Liang R, Rao Z, Fei L, Ke S, Wang Y 2019 *J. Adv. Ceram.* **8** 153
- [17] Lee H N, Christen H M, Chisholm M F, Rouleau C M, Lowndes D H 2005 *Nature* **433** 395
- [18] Hong J, Catalan G, Scott J F, Artacho E 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 112201
- [19] Taib M F M, Yaakob M K, Hassan O H, Yahya M Z A 2013 *Ceram. Inter.* **39** S297
- [20] Xu T, Wang J, Shimada T, Kitamura T 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 415901
- [21] Wu Z G, Cohen R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Guo R, Shen L, Wang H, Lim Z, Lu W, Yang P, Ariando, Gruverman A, Venkatesan T, Feng Y P, Chen J 2016 *Adv. Mater. Inter.* **3** 1600737

Flexoelectric effect of perovskite superlattice $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ *

Chen Xu-Min^{1)†} Ye Pan²⁾ Wang Ji-Guang¹⁾Huo De-Xuan³⁾ Cao Dong-Xing⁴⁾¹⁾ (School of Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)²⁾ (School of Electronic Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)³⁾ (School of Materials and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)⁴⁾ (Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 18 May 2022; revised manuscript received 17 June 2022)

Abstract

The flexoelectric effect describes the coupling of polarization to strain gradient, which has increasingly attracted interest in perovskite oxide materials. The perovskite oxide superlattice containing epitaxial relaxation or intrinsic surface tension or curvature, together with its high dielectric constant, is a highly desirable candidate for high flexoelectricity. In this work, the flexoelectric coefficients of $^1\text{SrTiO}_3/^1\text{BaTiO}_3$ superlattice, which is composed of alternating single atomic layers of SrTiO_3 and BaTiO_3 , are systematically investigated with first principle density functional theory calculations. Various supercell sizes are used to minimize the discrepancy between the gradient values of the fixed atoms and relaxed atoms. It is found that the strain gradients of the constrained *A*-site atoms and the relaxed *B*-site atoms are almost the same when the supercell sizes are $1\times1\times24$ for longitudinal flexoelectric coefficient, $7\times1\times16$ for transverse flexoelectric coefficient and $3\times1\times28$ for shear flexoelectric coefficient. Calculation results demonstrate that the transverse flexoelectric coefficient and shear flexoelectric coefficient of $^1\text{SrTiO}_3/^1\text{BaTiO}_3$ superlattice are about one order of magnitude larger than its longitudinal flexoelectric coefficient. Even though its longitudinal flexoelectric coefficient decreases slightly compared with its constituent compounds, both transverse coefficient and shear flexoelectric coefficient are about several times higher than the counterparts of its constituent compounds, respectively. Hence, the overall flexoelectric coefficient of $^1\text{SrTiO}_3/^1\text{BaTiO}_3$ superlattice is enhanced several times in magnitude. There exist a large number of interfaces inside the perovskite oxide superlattice with alternating single atomic layers of SrTiO_3 and BaTiO_3 , which potentially stimulate the redistribution of charge carriers, orbitals and spins of the atoms at the interface and promote the interfacial strain gradient. The stacking order of the superlattice atoms has a profound influence on the flexoelectric properties. These studies present an alternative approach to fabricating better flexoelectric materials for the applications of electromechanical equipment.

Keywords: flexoelectricity, first principles, perovskite superlattice

PACS: 77.65.Ly, 63.20.dk, 68.65.cd

DOI: 10.7498/aps.71.20220988

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874011, 11972051).

† Corresponding author. E-mail: 41790@hdu.edu.cn

钙钛矿超晶格SrTiO₃/BaTiO₃的挠曲电效应

陈许敏 叶盼 王继光 霍德璇 曹东兴

Flexoelectric effect of perovskite superlattice SrTiO₃/BaTiO₃

Chen Xu-Min Ye Pan Wang Ji-Guang Huo De-Xuan Cao Dong-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 206302 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220988

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220988>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

外延应变和铁电极化双重调控LaMnO₃/BaTiO₃超晶格的磁性

Dual control of magnetism in LaMnO₃/BaTiO₃ superlattice by epitaxial strain and ferroelectric polarization

物理学报. 2020, 69(22): 226301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200839>

Nb⁵⁺掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

First principles study of structure and property of Nb⁵⁺-doped SrTiO₃

物理学报. 2021, 70(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

无铅四方相钙钛矿短周期超晶格压电效应机理研究

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

物理学报. 2018, 67(7): 077701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172710>

氧氯化铋/铯铅氯范德瓦耳斯异质结环境稳定性与光电性质的第一性原理研究

A first-principles study on environmental stability and optoelectronic properties of bismuth oxychloride/ cesium lead chloride van der Waals heterojunctions

物理学报. 2022, 71(19): 197901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220544>

In掺杂h-LuFeO₃光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped h-LuFeO₃

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

变组分Al对HfO₂阻变特性影响: 第一性原理研究

First principles study of effect of variable component Al on HfO₂ resistance

物理学报. 2019, 68(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181995>