

1003-7713/2005/02-179-4

Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 精细结构的第一性原理研究*

薛卫东^{a,b**}, 李言荣^a, 杨春^a

(a. 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054; b. 四川师范大学化学系, 成都 610066)

摘要: 为了研究钛酸锶(SrTiO₃,ST)中随Ba的掺入,其晶体从顺电相到铁电相的变化过程及四方相钛酸锶钡(Ba_xSr_{1-x}TiO₃,BST)的铁电性.在广义梯度近似下,利用超软赝势平面波方法计算了不同Ba/Sr摩尔比BST的总能量,确定了BST的精细结构.结果表明,在钛酸锶晶体中,随着Ba的掺入,晶胞体积膨胀,c/a比值增大,有利于晶体结构中正负离子的分离和自发极化的产生.在四方相Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃中,Ti离子沿[001]方向发生了8 pm的偏心位移,从而表现出四方相BST的铁电性.

关键词: 钛酸锶钡;精细结构;铁电性

中图分类号: O471.4, O482.4 文献标识码: A

First Principle Studies on Fine Structure for Ba_xSr_{1-x}TiO₃ *

Xue Weidong^{a,b**}, Li Yanrong^a, Yang Chun^a

(a. College of Microelectronics and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054;

b. Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

Abstract In order to study the changing process of Barium strontium titanate (Ba_xSr_{1-x}TiO₃, BST) from cubic phase to the tetragonal phase with Ba doping and the ferroelectric characteristic of BST, the total energy of BST with different mole ratio of Ba/Sr when Ba doped was calculated and the fine structure determined, based on general gradient approximation, by means of ultrasoft pseudopotentials plane wave method. It is demonstrated that in BST, the cell volume expands and the value of c to a increases when Ba doped, which contributed to the separation of positive and negative ions and self-polarization. The tetragonal Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ behaved as ferroelectric when the off-center displacement of Ti was up to 8 pm along [001] direction.

Keywords Barium strontium titanate, Fine structure, Ferroelectric

1 引言

钛酸钡(BaTiO₃,BT)是一种典型的铁电材料,属钙钛矿结构;纯钛酸锶(SrTiO₃,ST)是顺电体,由于其居里温度为105 K,因而它在低温时仍保持较高的介电常数,也不易发生铁电相变.但是,对SrTiO₃掺杂改性后,发现具有优异的介电性能,其中

BaTiO₃和SrTiO₃形成的固溶体引起了广泛的关注^[1-4].这是因为钛酸锶钡(Ba_xSr_{1-x}TiO₃,BST)集中了两者的特点,体现出介电常数调节方便、有高的绝缘电阻、低的介电损耗和不易出现疲劳现象等性能^[5].并且,钛酸锶钡固溶体仍具有钙钛矿结构,其材料的居里点、介电和光学性能在Ba/Sr摩尔比为0~1可连续调节^[2,6],这在电子元器件的应用领域

* Project supported by the Sichuan Provincial Key Research Program (2003A083) and Sichuan Provincial Applied Basic Research (03JY029-052-1).

** Corresponding author, Email: xiesh@swufe.edu.cn Received 15 February 2004; in final form 2 June 2004.

内具有重要的意义. 在钛酸锶钡固溶体中掺入 Mg、Ce 和 Nd 等金属氧化物可制得具有不同性能、适应不同需要的电介质材料^[7,8]. 这些材料目前已广泛应用于动态随机存储器、高介电常数电容器、多功能半导体元件、铁电记忆材料和无线通讯等领域. 第一性原理现已能很好地解释 BaTiO₃、PbTiO₃ 和 CaTiO₃ 等钙钛矿型铁电体的电子结构和铁电性^[9-11]. 但实际应用的铁电材料大多为固溶体和多元氧化物, 并非纯的钙钛矿(ABO₃)物质, 即在这些化合物中有两种或两种以上的原子占据了晶胞中的同一位置. 钟维烈等用第一性原理研究了 KTa_{0.44}Nb_{0.56}O₃、PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ 等 B 位复合离子的铁电相精细结构^[12,13], 但钛酸锶钡(Ba_xSr_{1-x}TiO₃)等含 A 位复合离子铁电相的精细结构, 即 Ti 离子在铁电相的平衡构型, 以及不同 Ba/Sr 摩尔比对其精细结构的影响等, 目前未见报道. 本工作拟用建立在密度泛函理论基础上的超软赝势平面波方法, 计算不同 Ba/Sr 摩尔比的 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 精细结构.

2 计算模型与理论方法

BST 的结构参数采用 Kuo、Freire 和 Hisashi 等的 X 射线衍射分析的实验结果^[2,14,15]. 在立方-四方相变中, A 位复合离子占据 TiO₆ 八面体间的空隙, 位于八面体中心的 Ti 沿 [001] 方向发生了相对位移. 考虑到实际晶体是混晶结构, 随着 Ba 的掺入, BST 的体积逐渐增大, 晶格参数相应改变^[1,2], Ti 的偏心位移受到了 A 位复合离子(Ba、Sr)的综合作用. 在 BST 的晶格参数一定时, 参照王渊旭、彭毅萍等人的方法^[12,13], 将其晶胞分解为 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 两个亚晶胞, BST 的总能量可近似地算出:

$$E_{\text{tot}}(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3) = xE_{\text{tot}}(\text{BaTiO}_3) + (1-x)E_{\text{tot}}(\text{SrTiO}_3) \quad (1)$$

式中, x 为在 SrTiO₃ 中掺入 Ba 后的 Ba/Sr 摩尔比; $E_{\text{tot}}(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3)$ 、 $E_{\text{tot}}(\text{BaTiO}_3)$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{SrTiO}_3)$ 分别为相应晶格参数下 BST 及 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 亚晶胞的总能量.

我们用 CASTEP 软件包, 采用超软赝势平面波方法对亚晶胞 BT 和 ST 的总能量和 Ti 离子在 [001] 方向的偏心位移进行了计算. 势函数采用 Perdew 等人提出的广义梯度近似修正(GGA)^[16,17]

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d^3r \quad (2)$$

式中的电子交换相关能 $E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ 考虑了自旋轨道耦合, 体系总电子密度 $\rho(r)$ 可分成自旋向上 $\rho_{\uparrow}(r)$ 和自旋向下 $\rho_{\downarrow}(r)$ 两部分, 其中 $\rho_{\uparrow}(r)$ 和

$\rho_{\downarrow}(r)$ 为占据轨道波函数的平方和, 即

$$\rho_{\uparrow}(r) = \sum_k^{\text{occ}} |\phi_{k,\uparrow}(r)|^2 \quad \text{和} \quad \rho_{\downarrow}(r) = \sum_k^{\text{occ}} |\phi_{k,\downarrow}(r)|^2$$

电子交换相关项选用 GGA/PW91^[16] 计算. 在倒易的 K 空间中, 通过平面波截止能(E_{cut})的选择可以提高计算精度, 同时运用快速傅立叶变换(fast Fourier transform, FFT)技术, 使能量、相互作用势等计算在实空间和倒易空间之间快速转换^[18]. 能量计算应用 Pulay 密度混合法^[19], 设置自洽精度为 2.0×10^{-11} eV/Pa, 平面波截止能量 E_{cut} 为 380 eV.

3 结果与讨论

3.1 亚晶胞 BT 和 ST 中 Ti 原子的偏心位移

表 1 列出了计算得到的亚晶胞 BT、ST 在不同晶格参数时, 晶胞中 Ti 原子沿 [001] 方向的偏心位移, 表中的晶格参数采用的是不同 Ba/Sr 摩尔比的 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 晶胞结构参数, 其中, $x = 0.00 \sim 0.75$ 的 BST 为立方晶胞, $x = 0.80 \sim 1.00$ 的 BST 为四方晶胞. 结果表明, 亚晶胞 BT 的两个四方相样品 1、2 分别在 10 和 7 pm 处有能量极小值, 而立方相 BT 样品 3~6 则无能量极小值; 亚晶胞 ST 的典型晶胞(样品 7)并无能量极小值, 随着晶胞体积的膨胀, ST 的样品 2 和 3 分别在 9 和 5 pm 出现了能量极小值. 在相同晶格参数下(如样品 2、3), ST 的偏心位移比 BT 大. 这表明在 BT 和 ST 晶体中存在着体积诱发的铁电相变, 而且钛氧八面体间隙填充原子 A 的原子半径越小越有利于铁电相的形成.

3.2 Ba 掺入量对 BST 晶胞体积和能量的影响

由于 Ba 的原子半径(0.16 nm)比 Sr(0.14 nm)大, 在 ST 中掺 Ba 时, 随着 x 值的增大, Ba 的量增多, BST 晶胞体积增大, 并且在四方-立方相变处出现晶胞体积的突变(见图 1), 而此时体系总能量随

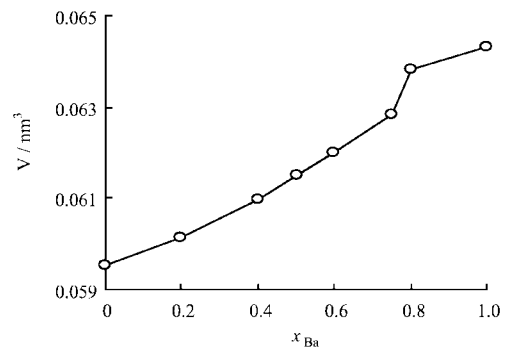


图1 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 的体积随 x 的变化图

Fig. 1 Volume of Ba_xSr_{1-x}TiO₃

表 1 亚晶胞 $BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 在不同晶格参数时 Ti 原子的偏心位移
Table 1 The influence of different cell parameter on displacement of Ti in subcell $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$

Sample	1	2	3	4	5	6	7
x	1.00	0.80	0.75	0.60	0.40	0.20	0.00
a/nm	0.3992	0.3989	0.3976	0.3958	0.3936	0.3918	0.3905
c/nm	0.4038	0.4011	0.3976	0.3958	0.3936	0.3918	0.3905
$\Delta c/pm$	Total energy of $BaTiO_3$ $E + 3635$ eV						
0	-0.22509	-0.22510	-0.20997	-0.18184	-0.12796	-0.06800	—
4	-0.22595	-0.22551	-0.20961	-0.18101	-0.12652	-0.06602	—
7	—	-0.22594	—	—	—	—	—
8	-0.22784	-0.22587	-0.20934	-0.17740	-0.12097	-0.05881	—
10	-0.22823	—	—	—	—	—	—
12	-0.22739	-0.22265	-0.20894	-0.16707	-0.10717	-0.04206	—
16	-0.21857	-0.20956	-0.20753	-0.14313	-0.07799	-0.00838	—
$\Delta c/pm$	Total energy of $SrTiO_3$ $E + 3772$ eV						
0	—	-0.40054	-0.44601	-0.47510	-0.49452	-0.49742	-0.49150
4	—	-0.40144	-0.44619	-0.47480	-0.49362	-0.49600	-0.49139
5	—	—	-0.44620	—	—	—	—
8	—	-0.40321	-0.44562	-0.47275	-0.48969	-0.49046	-0.49108
9	—	-0.40344	—	—	—	—	—
12	—	-0.40227	-0.44044	-0.46492	-0.47849	-0.47638	-0.48970
16	—	-0.39228	-0.42395	-0.44440	-0.45283	-0.44633	-0.48297

x is the mole ratio of Ba to Sr when Ba doped into $SrTiO_3$. a and c are attice parameters^[2,14,15].

Ba 掺入量 x 值的增加仅线性增大(见图 2). 这一结果表明了 Ba^{2+} 确实代替 Sr^{2+} 进入了晶格中. Zhou 等人用 X 射线衍射分析也证实了 BST 在整个 x 范围内是完全固溶体^[1].

3.3 Ti 原子的偏心位移对体系总能量的影响

图 3 和图 4 是根据表 1 中样品 2 和 3 的数据, 由式(1)计算得到的 BST 晶胞中 Ti 原子沿 [001] 方

向的偏心位移与其总能量的关系图. 图中显示, 四方相的 $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ 在 8 pm 处有一能量极小值; 而对于立方相的 $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$, 虽然其亚晶胞 ST 在 5 pm 处有一能量极小值, 但亚晶胞 BT 无能量极小值. 由于掺入的 Ba 量很大, 故其固溶体中 Ti 离子的偏心位移与其总能量的关系曲线中无能量极小值. 一般地, c/a 值随 Ba 含量增加而增大, 即表明晶体

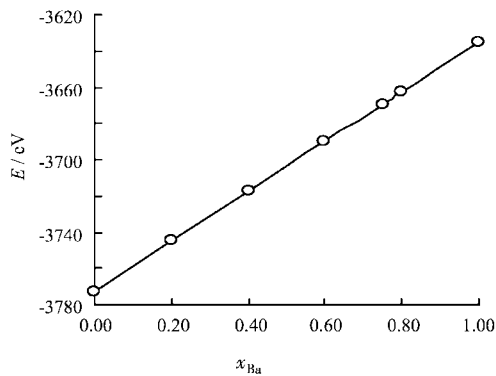


图 2 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 的能量随 x 变化图
Fig. 2 Energy of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$

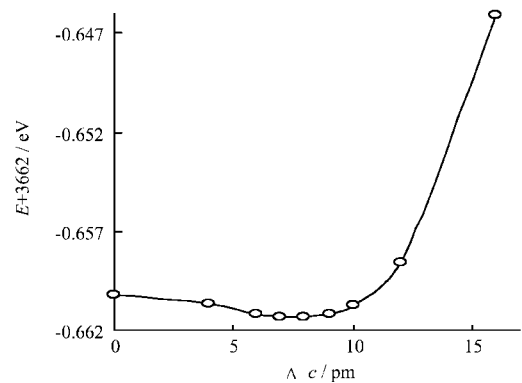


图 3 $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ 的能量随 Ti 原子偏心位移的变化
Fig. 3 Energy of $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$

四方畸化程度增大. 四方相 BST 的 c/a 比值越大, 越有利于引起晶体结构中正负电荷的分离和自发极化的产生. 但是, 立方顺电相 BST 当晶胞体积膨胀到一定程度时, 晶胞内也可能存在电偶极矩^[20].

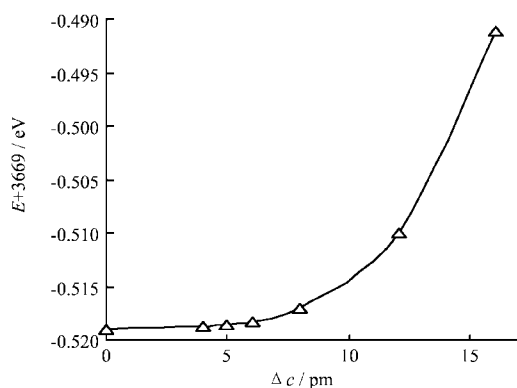


图4 $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ 的能量随 Ti 原子偏心位移的变化

Fig. 4 Energy of $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$

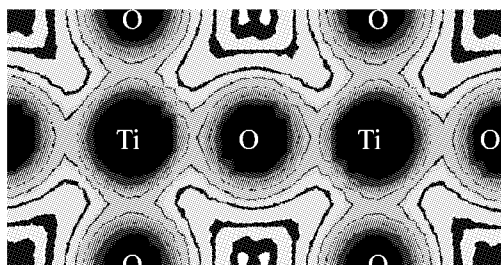


图5 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TO}_3$ [100]平面的电荷密度图

Fig. 5 The electron density of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TO}_3$ in the [100]

3.4 四方相超晶格 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TO}_3$ 结构优化后的结构参数与电荷分布

图5是四方相超晶格 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TO}_3$ 经几何优化后[100]平面的电荷密度图, 长为 $2c$ (802.8 pm), 宽为 a (398.8 pm). 晶胞中, 正离子 Ba、Sr、Ti 的净电荷分别为 2.15、1.90 和 1.09; 沿[001]方向, 负离子 O 的净电荷在 TiO 原子平面上为 -1.03, 在 BaO 面上为 -1.25, 在 SrO 面上为 -0.82. 在该超晶格晶胞中, Ti 离子沿[001]方向向 SrO 面靠近了 7.1 pm, 该优化值与相同组成晶胞样品 2 (图3) 的结果基本吻合. 产生超晶格 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TO}_3$ 中 Ti 离子的偏心位移的原因有两个, 一方面由于 Ba 原子半径比 Sr 大, 当 Ba 替代 Sr 进入晶格中时, TiO_6 八面体受挤压使 Ti 离子偏离中心; 另一方面, 由于 Ba 的正电荷比 Sr 大, Ba 离子与 TiO_6 八面体离子的相互作用力强, 氧

八面体被吸引向 Ba, 但是位于八面体中心的 Ti 离子由于排斥作用而偏离 Ba 原子. 晶体结构中正负电荷的分离产生了[001]方向的极化, 计算可得 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TO}_3$ 的自发极化强度约为 0.235 C/m^2 , 其值与文献[3]中四方相 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TO}_3$ 的结果相符.

参 考 文 献

- [1] Zhou L, Vilarinho P M, Baptista J L. *J. European Ceramic Society*, 1999, **19**: 2015; 2001, **21**: 531
- [2] Kuo S Y, Liao W Y, Hsieh W F. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**: 224103
- [3] Adikary S U, Chan H L. *Thin Solid Films*, 2003, **424**: 70
- [4] Thakur O P, Prakash C, Agrawal D K. *Mate. Lett.*, 2002, **56**: 970
- [5] Wu D, Li A, Lin H, et al. *Applied Surface Sci.*, 2000, **165**: 309
- [6] Zhang L, Zhong W L, Wang Y G, Zhang P L. *Solid State Communications*, 1997, **104**: 263
- [7] Cole M W, Joshi P C, Ervin M H, Wood M C, Pfeffer R L. *Thin Solid Films*, 2000, **347**: 34
- [8] Varatharajan R, Jayarel R, Subramanian C, Ramasamy P. *Materials Research Bulletin*, 2000, **35**: 603
- [9] Cohen R E. *Nature*, 1992, **358**: 136
- [10] Yu H T (于海涛), Fu H G (傅宏刚), Chi Y J (池玉娟), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 1185
- [11] Wang Y X, Zhong W L, Wang C L, Zhang P L. *Solid State Communications*, 2001, **117**: 461
- [12] Wang Y X (王渊旭), Zhong W L (钟维烈), et al. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2002, **51**: 171
- [13] Peng Y P (彭毅萍), Wang Y X (王渊旭), et al. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2000, **49**: 1140
- [14] Freire J D, Katiyar R S. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**: 2074
- [15] Hisashi S, Kazuyoshi K, Masayuki F, et al. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**: 693
- [16] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**: 13244
- [17] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. *J. Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 6671
- [18] Payne M C, Teter P, Cllan D C, et al. *Rev. Mod. Phys.*, 1992, **64**: 1045
- [19] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**: 5188
- [20] Zhang L (张磊), Liang H (梁辉), Xu T X (徐廷献), et al. *Piezoelectrics & Acoustooptics* (压电与声光), 2002, **24**: 468