特邀综述

钛酸盐 $ATiO_3$ 钙钛矿的铁电和反铁畸变

贾帆豪,陈姝,郝锐杰,许少文,任伟†

上海大学量子与分子结构国际中心,上海大学物理系,上海 200444

收稿日期:2019-06-04;接收日期:2019-06-13

【摘要】 钛酸盐钙钛矿氧化物体系的研究对理解具有铁电极化的功能材料具有非常重要的科学意义.本文对 $ATiO_3$(A= Ca, Sr, Ba, Pb, Cd) 体系的低温相、结构相变、及其对应的位移模式进行综述.我们着重比较了该体系存在的两类不稳定声子模式,即铁电极化模式(Ferroelectric, FE)和反铁畸变模式(Antiferrodistortive, AFD),在不同体系中所起到的作用.我们举例阐述了晶格失配应变、人工构造超晶格和化学掺杂等方法对这两种模式的调控思路.最后我们给出本文的总结讨论及研究展望.

关键词: $ATiO_3$ 钙钛矿,铁电模,反铁畸变

PACS: 77.84.Cg, 77.80.-e, 77.84.-s, 77.80.bn, 63.20.dk

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.002

Ferroelectric and Antiferrodistortive Modes of $ATiO_3$ Perovskites

JIA Fanhao, CHEN Shu, HAO Ruijie, XU Shaowen, REN Wei†

International Centre for Quantum and Molecular Structures, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai, 200444

Received date: 2019-06-04; accepted date: 2019-06-13

【Abstract】 The titanate $ATiO_3$ perovskite oxide systems have profound importance for understanding functional ferroelectric materials. This review describes the low temperature phase, structural phase transition and corresponding displacement modes of $ATiO_3$(A=Ca, Sr, Ba, Pb, Cd) systems. The two unstable phonon modes existing in the system, namely the ferroelectric mode (FE) and the antiferrodistortive mode (AFD), are compared and explained in detail. The effects of lattice misfit strain, artificial atomistic superlattice and chemical doping on these two modes are reviewed. Finally, we give our summary discussion and outlook for future research.

Keywords: $ATiO_3$ perovskite, Ferroelectric mode, Antiferrodistortive mode

PACS: 77.84.Cg, 77.80.-e, 77.84.-s, 77.80.bn, 63.20.dk

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.001

Reference method: JIA Fanhao, CHEN Shu, HAO Ruijie, XU Shaowen, REN Wei, Low. Temp. Phys. Lett. **41**, 0088 (2019)

* 国家自然科学基金(批准号:51672171,51861145315,51911530124),凝固技术国家重点实验室开放课题(批准号:SKLSP201703),国家重大科学研究计划青年科学家项目(批准号:2015CB921600),霍英东教育基金会资助的课题.

† renwei@shu.edu.cn

1 引　　言

钛酸盐 $ATiO_3$ 钙钛矿材料具有丰富的结构自由度和可调控性,在过去几十年当中已经被深入研究并取得商业化应用,对于许多现代电子设备起着至关重要的作用.例如,在长达半个世纪时间里,基于钛酸铅的 PZT 陶瓷 $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$($x\sim 0.48$)被广泛用于磁盘驱动器、运动传感器和控制器、光学和光子学的压电致动器等领域[1].钛酸钡 $BaTiO_3$ 由于更环保而备受关注[2],基于它的固溶体可望成为 PZT 的无铅材料的替代选项[3,4],通常作为介电陶瓷电容器的主要材料广泛应用于无线 WLAN 和其它与频率相关的应用中[5],基于掺 Co 的 $BaTiO_3$ 可实现高性能可编程存储器件[6].钛酸锶 $SrTiO_3$ 常被用于压敏电阻[7]和可调谐微波滤波器[8],也能在锂离子电池中被用作阳极材料[8],近些年也常在薄膜和二维材料的研究中被用作基底材料[9].钙钛矿 $CaTiO_3$ 作为钙钛矿型材料的母体化合物,被广泛用于电子陶瓷和固定高放射性废物等领域[10].

尽管 $ATiO_3$ 材料在应用上已经取得了极大的成功,但是基于它的基础研究仍然在不断发展,理论与实验研究都在基础科学研究领域内推陈出新.例如,在前沿的氧化物界面新兴电子器件的研究中,基于 $PbTiO_3$ 的原子级别外延生长是超晶格研究最受关注的体系之一[11].基于 $ATiO_3$ 的铁电畴结构为实现负电容提供了可靠方案[12],基于反铁电材料实现高能量存储的研究[13,14],基于应变工程实现多铁性等[15-17].人们对这些钛酸盐材料的研究兴趣不仅是因为 $ATiO_3$ 体系本身具有丰富的调控性,而且该体系的研究对于理解其它或者更复杂的钙钛矿型功能材料也具有非常重要的借鉴意义.

在晶体结构的角度上来看,$ATiO_3$ 都具有从高温立方相($Pm\bar{3}m$)结构开始的丰富相变.这些相变主要由两类不稳定的位移模式导致,即极化位移对应的铁电模 FE 和氧八面体的旋转或倾斜对应的反铁畸变 AFD,正是这些不稳定声子模式导致了各种钙钛矿氧化物出现了丰富多变的物理性质.Goldschmidt [18]提出的几何容忍因子 $t=(R_A+R_O)/\sqrt{2}(R_B+R_O)$ 常被用于描述钙钛矿的结构性质,其中 R_A,R_B 和 R_O 分别是有 12 位近邻的 A 位离子,6 位近邻的 B 位离子和氧离子的相对离子半径[19].一般情况下,ABO_3 晶体的 t 只有在 0.7～1.1 范围内时,钙钛矿型结构才会稳定存在.t 越接近于 1.0,晶体在室温下则越倾向于采用立方结构;而当 $t<0.9$ 时,晶体在低温下则往往具有氧八面体旋转倾斜畸变的结构.

表 1　$ATiO_3$ 体系的容忍因子,从高温相到低温相历经的结构相,以及对应的相变温度

体系	t	结构相变
$CaTiO_3$	0.85	$Pm\bar{3}m$-I4/mcm (1634 K) -Pnma (1498 K)[20]
$BaTiO_3$	0.97	$Pm\bar{3}m$-P4mm (393 K) -Amm2 (268 K)-R3m (183 K)[21]
$PbTiO_3$	0.91	$Pm\bar{3}m$-P4mm (760 K)[22]
$SrTiO_3$	0.86	$Pm\bar{3}m$-I4/mcm (105 K)[23]
$CdTiO_3$	0.78	$Pm\bar{3}m$-Pnma-$Pna2_1$ (80 K)[24]

2 $ATiO_3$ 的相变过程

包括 $ATiO_3$ 体系在内的多数钙钛矿从高温相到低温相会经历一个或若干个丰富的结构相变[25].我们将本文综述的五个 $ATiO_3$ 体系的容忍因子,结构空间群以及对应的相变温度列在了表 1 中.从表 1 中我们可以看到,由于 $ATiO_3$ 体系具有很宽的容忍因子范围,它的低温相既有四方晶系、正交晶系,也有六方晶系.我们还在表 2 中列出了五个 $ATiO_3$ 体系的低对称相的 Glazer 标记[26,27],该标记可以明确地表示出氧八面体倾斜模式在空间的周期分布特点.

$CaTiO_3$ 具有 0.85 的容忍因子,因为 Ca^{2+} 的阳离子半径为 1.14 Å,在室温下具有 TiO_6 八面体的旋转倾斜的正交结构(Pnma).理想的立方 $CaTiO_3$ 结构(实验中在 1634 K 以上的温度实现)具有不稳定的极性声子模式 Γ_4^-,如果冻结该模式,将产生具有非零净极化的铁电相.然而事实上这种模式并没有出现在 $CaTiO_3$ 的体相中,这是因为能量上更优先的 TiO_6 的旋转和倾斜(M_3^+ 和 R_4^+ 模式)会抑制该极性模式的出现.

如果用离子半径稍微大一些的 Sr^{2+} 离子

(1.18 Å)替代 Ca^{2+},使得 $SrTiO_3$ 的容忍因子略微增加到 0.86. 它在室温下具有理想的立方结构,然而冷却至 105 K 时,共角的 TiO_6 八面体在相邻单元中出现相反方向的旋转,对应 R_4^+ 反铁畸变模,导致体系转变为四方相. 进一步冷却,还可以导致铁电极化声子模式 Γ_4^- 的软化,这一软化可以根据 Curie-Weiss 定律拟合介电常数,从而推测到体系会在接近 20 K 时将发生铁电相变[28]. 然而,实验上只观察到了软化的饱和,并没有观察到真正的铁电相变的存在[29]. 后来,人们将低温下具有与 $CaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 介电测量的特征类似的体系归类为所谓的先兆铁电(incipient ferroelectric)[30].

表 2　$ATiO_3$ 体系从高对称立方相 $Pm\bar{3}m$ ($a^0a^0a^0$) 向低对称相相变过程中所起作用的主要模式,及其低对称相对应的 Glazer 标记

体系	相 1	相 2	相 3
$CaTiO_3$	I4/mcm	Pnma	
Modes	R_4^+	R_4^+/M_3^+	
Glazer Notation	$a^0a^0c^-$	$a^+b^-b^-$	
$BaTiO_3$	P4mm	Amm2	R3m
Modes	Γ_4^-	Γ_4^-/Γ_5^-	Γ_4^-
Glazer Notation	$a^0a^0a^0$	$a^0a^0a^0$	$a^0a^0a^0$
$PbTiO_3$	P4mm		
Modes	Γ_4^-		
Glazer Notation	$a^0a^0a^0$		
$SrTiO_3$	I4/mcm		
Modes	R_4^+		
Glazer Notation	$a^0a^0c^-$		
$CdTiO_3$	Pnma	$Pna2_1$	
Modes	R_4^+/M_3^+	$R_4^+/M_3^+/\Gamma_4^-$	
Glazer Notation	$a^+b^-b^-$	$a^+b^-b^-$	

如果用离子半径更大的 Ba^{2+}(1.49 Å)进行 A 位离子替代,体系的容忍因子将增加到 0.97. 实验上,人们观测到 $BaTiO_3$ 体系冷却到 405 K 会从立方相转变到四方相(P4mm). 该四方相由沿着[001]的铁电模 Γ_4^- 导致体系出现自发极化,对应 Ti^{4+} 和 O^{2} 离子相对于 Ba^{2+} 离子的非中心对称位移. 进一步冷却,$BaTiO_3$ 还会经历两次相变,分别是在 278 K 通过沿着[110]的铁电模 Γ_4^- 和另一较小的沿着[01−1]的铁电模 Γ_5^- 由四方铁电相转变到正交铁电相(Amm2),然后在 185 K 通过沿着[111]的铁电模 Γ_4^- 由正交铁电相转变到菱方铁电相(R3m). 最近的研究表明,体系在四方相到正交相相变过程中可能还存在一个单斜相[31].

$PbTiO_3$ 与 $BaTiO_3$ 一样,在室温下为四方铁电相(P4mm);Pb^{2+}(1.33 Å)略大于 Sr^{2+} 导致 $PbTiO_3$ 具有容忍因子 $t = 0.91$. 令人惊奇的是,$PbTiO_3$ 具有比 $BaTiO_3$ 更大的四方铁电畸变和更高的居里温度,即 760 K 远高于 393 K. 尽管早期的研究得出结论 $PbTiO_3$ 是一种典型的位移型铁电体,但是有一些实验证据表明这种材料中还存在有序-无序相变行为[32]. 由于 Pb 的立体化学活性存在孤对 6 s 电子,使 Pb^{2+} 比 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 更易产生相对位移和极化. 另外与 Ba 或 Sr 相比,Pb 的共价特性的增加也被认为对稳定 $PbTiO_3$ 的较高居里温度起到重要的作用[33].

与上述 $ATiO_3$(A = Ca,Sr,Ba,Pb)相比,人们对 $CdTiO_3$ 体系的研究相对较少. 实验上,$CdTiO_3$ 在低温下既可以以钛铁矿型结构($R\bar{3}$)作为基态稳定存在,也可以以钙钛矿型结构稳定存在[34],我们的第一性原理计算表明钛铁矿型结构在总能量上来说的确是该体系的最低能量态[24]. Cd^{2+}(0.95 Å)明显小于其它上述离子半径,容忍因子为 t=0.78,因此其基态具有更加明显的 AFD,并且倾向于六方结构而非立方钙钛矿型结构. Sasaki 等人报道了它在室温下的钙钛矿结构是与 $CaTiO_3$ 是同构的非极性的 Pnma 相[35]. 由于满填充的 4*d* 壳层的 Cd 通常被认为比空 4*d* 壳层的 Ca 更具极化性,因此人们认为 $CdTiO_3$ 在低温下可能还存在铁电相变. 我们最近

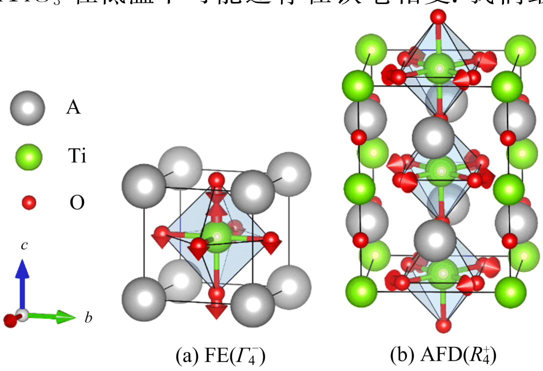

图 1　$SrTiO_3$ 体系的(a)铁电模 FE (Γ_4^-)和(b)反铁畸变 AFD (R_4^+)的示意图,红色箭头对应位移的方向. 我们使用了毕尔巴鄂晶体学服务器 Amplimode 计算模块工具作图[36,37]

结合中子衍射实验和理论计算证明了在 80 K 的温度确实存在一个铁电相变[24]，对应于体系从非极性正交相(Pnma)转变到另一极性的正交相($Pna2_1$). 该 $Pna2_1$ 结构同时存在 FE 和 AFD 模式，因此为研究这两种模式之间的竞争和合作关系提供了一个很好的原型. 另一方面，$CdTiO_3$ 和 $CaTiO_3$ 中的八面体旋转畸变在室温下具有相似的幅度，通过对于这两种钙钛矿的低温行为的比较研究，也可以提供关于 A 位阳离子影响铁电模式和氧转倾斜的相关信息.

3 铁电位移 FE 和反铁畸变 AFD

钙钛矿 ABO_3 材料的结构对称性的破缺主要受两种不稳定模式支配，即铁电模式(FE)和反铁畸变模式(AFD). 在表 2 中，我们列出本文综述的 $ATiO_3$ 从高对称立方相向低对称相相变过程中所起作用的主要模式. 其中，FE 模式主要由 B 位离子和氧离子相对于 A 位离子的相对运动所产生，如图 1(a)所示的 $SrTiO_3$ 体系的铁电模对应的 Γ_4^- 模式，它往往沿着某一晶体轴，对应于体系通过 B 位原子与氧八面体的某一个氧原子之间形成类共价键行为来降低体系能量[38]. 从单电子图像看，Ti^{4+} 的低位的空 $3d$ 轨道和 O^{2-} 的 $2p$ 轨道之间的杂化[39](即二阶 Jahn-Teller 效应[40])是发生这一铁电模式的关键因素. 这一判据被广泛地用于判断一个钙钛矿体系是否存在铁电. AFD 模式指的是氧八面体的旋转(例如图 1(b)的 $SrTiO_3$ 体系的 R_4^+ 模式)或倾斜，由于它往往具有同向反向以及多轴同时作用的特点，因此大大拓展了钙钛矿体系的结构丰富性.

通常人们认为 AFD 和 FE 模式之间是相互竞争和抑制的关系[41,42]. 不过，最近的一些实验表明较小的 A 位离子也会导致极化或铁电，例如上述提到的 $CdTiO_3$[24] 和 $ZnSnO_3$[43] 等. 区别于常规铁电，A 位离子位移成了 FE 模式的主要贡献来源，同时更有意思的是，这些体系往往还共存着非常显著的 AFD 模式. Gu 等人最近的工作从这些 AFD 和 FE 模式共存的体系出发，系统地研究了这些体系的 FE 和 AFD 模式之间的竞争关系和协同效应. 他们发现 FE-AFD 耦合具有双重性质，即当体系的氧八面体倾斜较强时，AFD 模就不但不会抑制 FE 模，反而转变为增强 FE 模的作用. 他们还把这种合作机制推广到了更多体系，用于指导新型铁电材料的理论设计[44].

4 $ATiO_3$ 的声子谱分析

声子谱是用于理解 FE 和 AFD 模式的常见固体物理理论图像，它描述了系统的晶格振动能量或频率对于波矢量的依赖关系，给出了体系动力学稳定性的直观描述，被广泛用于描述钙钛矿等材料的结构稳定性. 在图 2 中，我们给出了 $ATiO_3$ 体系的理想立方结构的声子谱结果，可以看到的是所有 $ATiO_3$ 体系都具有明显的频率为负数的软化光学声子模式，这些动力学不稳定性正是对应于我们前面所说的 FE 和 AFD 模式. 我们可以根据软模在布里渊区中的分布特点及其相对强度，比较和理解 FE 和 AFD 模式在不同 $ATiO_3$ 体系中的特征差异.

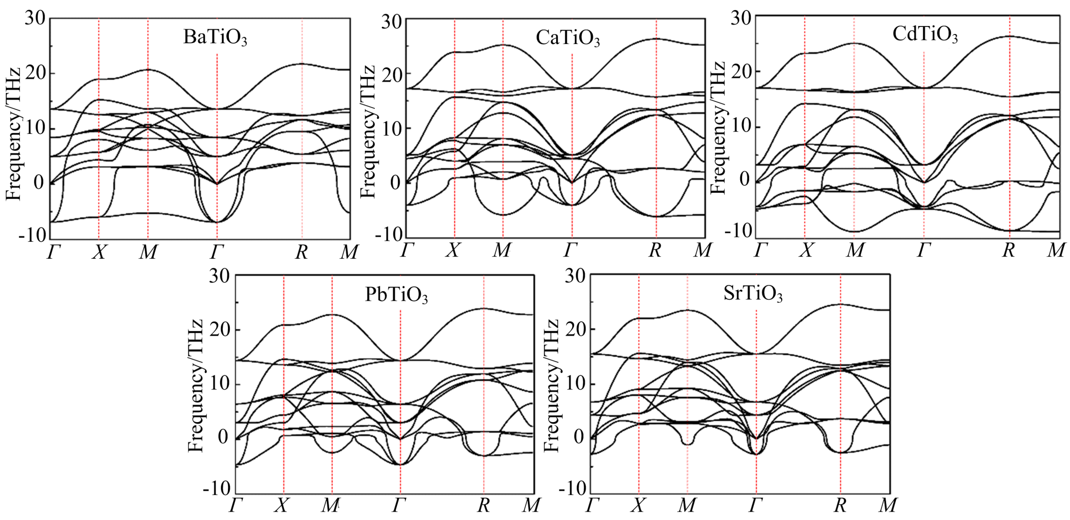

图 2 我们利用密度泛函理论 GGA-PBE 计算得到的立方相结构 $ATiO_3$ 体系的声子谱结果

从 $BaTiO_3$ 的声子谱,我们能明显看到 Γ 点具有最不稳定的振动模式,Γ 点所对应的 Ti 主导的 FE 模式最终导致了 $BaTiO_3$ 体系的铁电性. 不过,$BaTiO_3$ 体系的不稳定性并不只是局限于 Γ 点,Ti^{4+} 主导的不稳定模式也拓展到了 X 和 M 点. 从 X 点到 M 点的极其平坦的声子色散,结合 R 点的快速强化,可以看到不稳定性被局限在布里渊区的三个过 Γ 点的准二维平面内. 在实空间中分别对应于[001],[110]和[111]方向的声子不稳定性[45,46],其中而沿着[111]方向的不稳定模式具有比[001]和[110]方向更大对温度的依赖性[47]. 值得一提的是,关于 $BaTiO_3$ 的铁电相变,简单的软模分析或许还不够完全解释实验上的一些现象,目前接受度较高的观点为 $BaTiO_3$ 体系同时具有位移模型和有序-无序模型的特征[48,49],此外也有研究认为短程反铁电的存在起了非常重要的作用[50].

在 $PbTiO_3$ 体系,Γ 点的虚频明显低于其它高对称点,这一 FE 模式最终导致了体系的铁电性. 与 $BaTiO_3$ 体系不同,Ti-O 位移不再起主导作用,而是由具有孤对电子的 Pb 离子形成的 Pb-O 位移占主导作用[51]. 虽然 $PbTiO_3$ 体系在 R 点表现出不稳定性,即 AFD 模式,但该不稳定性只沿着布里渊区边缘呈现准一维的管状分布,一旦离开布里渊区的边界将迅速稳定. 在实空间中,这种不稳定性由于 R_{25}-M_3 分支的扁平导致缺乏垂直于旋转轴的平面内的氧原子的运动间的耦合并没有表现出来[51].

$SrTiO_3$ 是研究 FE 模式和 AFD 模式之间的竞争与合作关系的一个非常经典的体系[42]. 无晶格应变下的 $SrTiO_3$ 是所谓的先兆铁电体,FE 模式的势能面表现出非常宽且浅的双势阱的形式,在低温下预期出现极化的状态会被 AFD 抑制[52],或也被认为是受量子涨落抑制的量子顺电体[28,53],位于在某一临界点附近的铁电极化在低温下并不出现[54]. 但是这一微妙的临界点可以很容易地被不同化学元素[55,56]或同位素[57]掺杂、压力[42]和应变[58]等微扰所打破,从而表现出丰富的可调控铁电特性. 由于理论计算精度的原因,不同密度泛函计算方法描述这一临界点会给出互相矛盾的结论[59],例如利用局域密度近似 local density approximation(LDA)和广义梯度近似 generalized gradient approximation (GGA)会给出与实验存在误差的晶格常数以及 FE 模式声子频率的稳定性差异问题.

$CaTiO_3$ 和 $CdTiO_3$ 体系具有比其它几个体系更明显和复杂的不稳定模式,并且 R 点和 M 点的负频率声子模明显起到主导作用. 这些软模的同时冻结会对应一个从立方相到正交相的相变. 实际上,随着温度降低 $CaTiO_3$ 体系会首先凝聚 R_4 模式,相变到与 $SrTiO_3$ 一致的 I4/mcm 相,然后进一步凝聚到 Pnma 相,而 FE 模式则被 AFD 抑制并不表现出来. $CdTiO_3$ 体系的 R_4 和 M_3 模式频率非常相近,因此很有可能会同时冻结这两个模式,关于 $CdTiO_3$ 体系的 R_4 和 M_3 模式凝聚的先后顺序还有待实验进一步验证. 不同于 $CaTiO_3$ 体系,进一步凝聚 $CdTiO_3$ 的 Pnma 相时,Γ_4 模式的存在可以使得体系从正交相相变到 $Pna2_1$ 铁电相. 由于 Cd^{2+} 离子半径较小,导致 $CdTiO_3$ 体系的氧八面体倾转明显大于 $CaTiO_3$ 体系,因此可以出现 Gu 等人最新提出的 AFD 增强 FE 现象. 通过分析 FE 模的振幅组成,我们还可以发现两种离子 Cd^{2+} 和 Ti^{4+} 对 FE 模起到了几乎同等重要的作用.

5 $ATiO_3$ 的 FE 和 AFD 的调控

5.1 通过 FE 和 AFD 对外延应变的响应调控铁电

由于应变和铁电性之间的强耦合,晶格常数失配导致的外延应变可以显著改变铁电薄膜的自发极化和居里温度. 图 3a 是 Pertsev 等人通过 Landau-Ginsburg-Devonshire 理论[61]考虑 $SrTiO_3$ 体系中存在的两种相互耦合的模式(即 AFD 和 FE)描述的 $SrTiO_3$ 薄膜的应变-温度相图[62]. Haeni 等人首次实验上通过应变实现了 $SrTiO_3$ 体系的室温铁电[58]. 可以看到,应变不仅能调控相变温度和极化强度,而且能调控极化方向. Ederer 和 Spaldin 用第一性原理系统地研究了外延应变对更多的铁电材料的影响(图 3b)[60]. 他们的研究发现压缩应变可增强铁电极化,而拉伸应变往往会降低铁电极化. 而且不同体系对应变的响应区别很大,其中 $BaTiO_3$ 和 $PbTiO_3$ 体系的极化强度变化具有明显强于 $BiFeO_3$ 和 $LiNbO_3$ 的应变依赖性,这也是 $ATiO_3$ 体系的一个重要优势. 他们的理论分析认为这一现象与体系的非本征铁电张量 c_{33} 强弱有关. 一般具有较大 c_{33} 的体系的极化往往对外延应变表现出强烈依赖关系. 另一方面,通过比较 $BiFeO_3$(P4mm)相和 $BiFeO_3$(R3c)相对应变的响应,可以看出 AFD 会削弱极化对应变的响应.

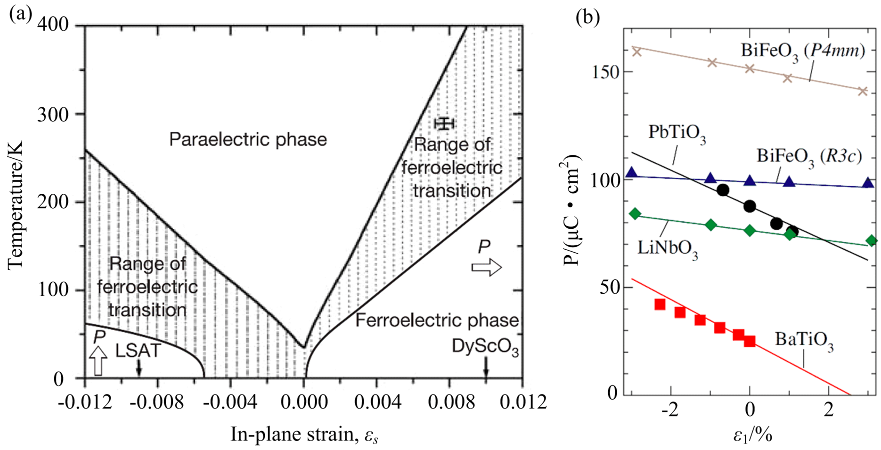

图 3　(a) $SrTiO_3$ 体系关于面内的双轴应变 ε_s 和温度的相图. (b)外延应变 ε_l 对 $PbTiO_3$、$BaTiO_3$、$LiNbO_3$、$BiFeO_3$(P4mm 相)和 $BiFeO_3$(R3c 相)等体系极化强度的影响. (图片分别来自于文献[58]和[60])

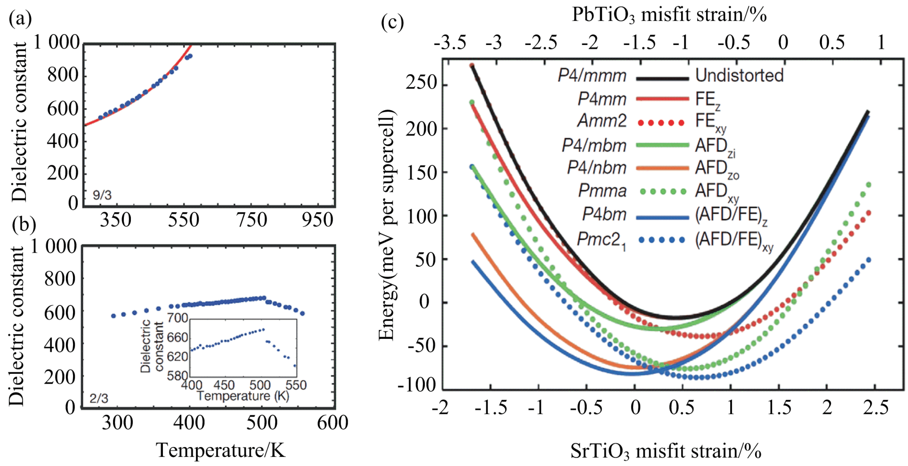

图 4　(a) 和(b) 分别是 100 nm 厚的$(PbTiO_3)_9/(SrTiO_3)_3$ 超晶格和$(PbTiO_3)_2/(SrTiO_3)_3$ 超晶格样品的介电常数与温度的关系. (c) $(PbTiO_3)_1/(SrTiO_3)_1$ 体系的极化和非极化模式在不同应变下对能量的响应,其中 FE_z 对应于 Γ_3^-,AFD_{zo} 对应于 M_4^-,AFD_{zi} 对应于 M_2^+. (图片来自于文献[63])

5.2　通过超晶格实现 FE 和 AFD 的耦合设计非常规铁电

超晶格由于不同晶体不同的化学性质、偶极行为和晶格参数可以产生强烈相互作用,因此容易预期对材料性质可以产生巨大的调控作用[64]. 实验上常见的现象一般是随着超晶格内单元重复层数的降低,介电常数和电容率会显著增强. 通常高质量的超晶格的介电常数约是与超晶格相同组分的均匀固溶薄膜的两倍. Shimuta 等人研究$(BaTiO_3)_3/(SrTiO_3)_3$ 超晶格时发现,该体系可以表现出比单相 $BaTiO_3$ 薄膜大很多的剩余极化[65]. 而且当超晶格内 $BaTiO_3$ 层数多于 $SrTiO_3$ 层数时,剩余极化的值甚至可以达到单相 $BaTiO_3$ 薄膜的三倍多,该值已经接近于 $BaTiO_3$ 的体材料的数值. 另外,Rios 等人室温下观测$(BaTiO_3)_{10}/(SrTiO_3)_{10}$ 体系时发现四方相的 $BaTiO_3$ 层的面外极化与正交相 $SrTiO_3$ 层的面内极化是相互垂直的[66].

$PbTiO_3/SrTiO_3$ 异质结是研究超晶格非常规铁电(improper ferroelectric)的一个重要原型体系[63]. 该体系结合了 $PbTiO_3$ 的单一的 FE 模和 $SrTiO_3$ 的单一的 AFD 模,因此研究它的界面效应要比研究其它体系更加简洁和清晰. 当超晶格单元内 $PbTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 的层数较小的时候,该超晶格体系被发现具有非常大的的介电常数(如图 4a). 进一步减少层数时,超晶格体系会出现不强烈依赖于温度的介电常数(如图 4b),区别于常规铁电只有在相变温度附近表现出大的介电常数峰值,也区别于一些其它虽然不依赖于温度但是介电常数非常小的非

常规铁电[67]. 从静电学角度,铁电介质超晶格的极化来自于交替的薄铁电层和顺电层的静电耦合[68],这一耦合避免了退极化场的产生. 从晶格动力学角度,这种界面诱导的铁电与 AFD 和 FE 模式之间的耦合密切相关. 这一耦合来自于界面处的氧八面体所处的不同化学环境(即一边是 Sr, 一边为 Pb),最后导致了超晶格的基态既具有 AFD 模也具有 FE 模. 图 4c 给出了包含不同模式的超晶格能量在不同应变下的依赖关系,可以看出在任何应变下,AFD 和 FE 模式都可以分别给出低于高对称结构的体系总能量,而且 AFD 对能量降低的效果更加明显. 进一步可以发现在少层的 $PbTiO_3/SrTiO_3$ 原子级超晶格体系中,杂化 AFD 和 FE 模式的同时存在和协同耦合作用将导致体系达到能量最低的基态.

Wang 等人[69]最近关于 $BaTiO_3/CaTiO_3$ 超晶格体系的研究发现界面作用会使得 $CaTiO_3$ 层的氧转被重构,即 $CaTiO_3$ 层的氧转从 Pbnm 相的特征转变为类似于 R3c 相 $BiFeO_3$ 的氧转特征. 他们发现这类类似于 $BiFeO_3$ 体系的氧转会显著增强 $CaTiO_3$ 层的极化,这一铁电增强现象与 $BiFeO_3$ 体系中观察到的氧转显著提升铁电性相一致[70]. 因此,他们认为这一界面机制可以帮助许多 $CaTiO_3$ 类的非极性钙钛矿转变为铁电材料.

5.3 根据离子半径的化学掺杂实现对 FE 和 AFD 的调控

化学掺杂一方面可以给体系引入不同的 FE 或 AFD 模式,另一方面可以改变 A 位和 B 位离子的平均离子半径,从而改变 FE 模和 AFD 模的相对强度,进而实现对铁电性能的调控. 图 5(a)～(c)展示了 A 位掺杂对 $BaTiO_3$ 体系的立方到四方结构相变温度的影响. Ba^{2+} 的离子半径为 1.49 Å,如果掺离子半径稍小的 Sr^{2+}(1.32 Å)会显著降低体系的相变温度. 这一现象可以理解为 Sr^{2+} 引入了 AFD 的贡献作用,进而导致了 T_C 的降低. 然而掺入相比掺 Sr^{2+} 离子半径还要小的 Ca^{2+}(1.14 Å)时,尽管 $CaTiO_3$ 的 AFD 模式明显强于 $SrTiO_3$,但在低浓度下却没有看到 $BaTiO_3$ 从立方到四方相 T_C 的更显著的降低. 这是由于 Ca^{2+} 具有更大的原子极化率[72]或更倾向于离开中心对称的平衡位置[73],进而增强了与 Ti^{4+} 之间的相互作用,因此补偿了由于平均 A 位离子半径减小而导致的 T_C 的降低. 虽然 Pb^{2+}(1.33 Å)的离子半径小于 Ba^{2+},但由于 Pb^{2+} 的孤对电子极大增强了的 FE 模式,四方相的 $PbTiO_3$ 可以在高温下稳定存在,因此掺入 Pb^{2+} 可以显著地提升固溶体的 T_C. 如果掺入 Cd^{2+}, 虽然 Cd^{2+} 比 Ca^{2+} 还更具有极化性,由于 Cd^{2+}(0.95 Å)离子半径远小于 Ba^{2+},因此更大的可能是 Cd^{2+} 对 $BaTiO_3$ 固溶体的 AFD 的增强效果要远强于 FE 的增强效果. 我们这里的分析可以帮助解释最近实验上测量的 $CdTiO_3$-$BaTiO_3$ 固溶体相图为什么看不到极化增强的效果[71]. 图 5 (d)～(f)展示了 B 位掺杂对 $BaTiO_3$ 体系的影响. Ti^{4+} 离子半径为 0.75 Å,可以看到,掺离子半径更大的 Zr^{4+}(0.86 Å)、Hf^{4+}(0.85 Å)和 Sn^{4+}(0.83 Å)时,由于 AFD 的相对增强,都会显著地降低 $BaTiO_3$ 固溶体的 T_C.

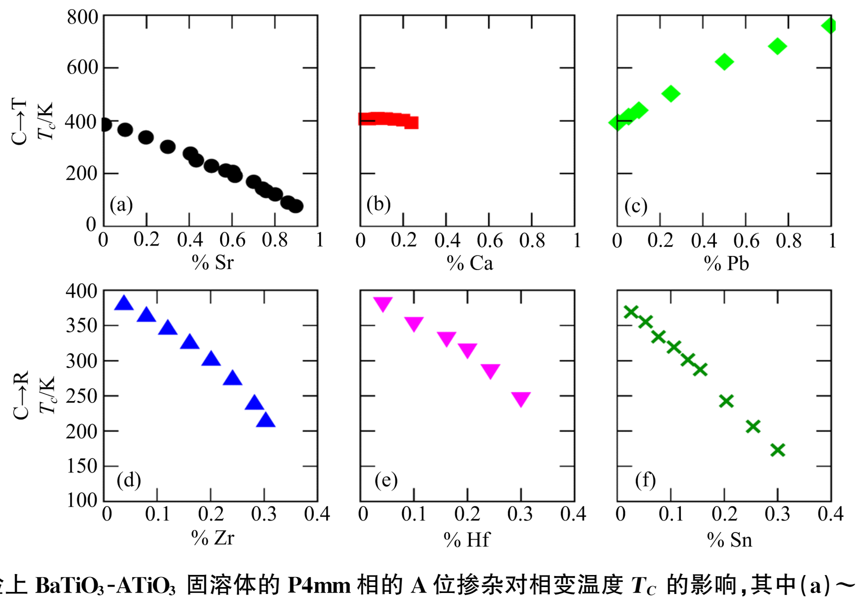

图 5 (a)～(c)实验上 $BaTiO_3$-$ATiO_3$ 固溶体的 P4mm 相的 A 位掺杂对相变温度 T_C 的影响,其中(a)～(c)分别掺杂 Sr,Ca 和 Pb 元素. (d)～(f) 实验上 $BaTiO_3$-$BaBO_3$ 固溶体的 R3m 相的 B 位掺杂对相变温度 T_C 的影响,其中(d)～(f)分别掺杂 Zr,Hf 和 Sn. (图片来自于文献[71])

6 总结和展望

钛酸盐 $ATiO_3$ 钙钛矿体系具有包含 FE 模和 AFD 模的丰富结构相变，$PbTiO_3$ 体系的结构相变表现为 Pb-O 位移产生的单一 FE 模主导的特征，并由于 Pb^{2+} 的孤电子对使得其明显强于其它体系的 FE 模. $BaTiO_3$ 体系的 FE 模则由 Ti-O 位移主导，随着温度下降，依次出现主要沿着[001]、[110]和[111]方向的铁电极化. $SrTiO_3$ 体系作为先兆铁电体的原型体系，具有 FE 模和 AFD 模的竞争协同效应. $CaTiO_3$ 体系和 $CdTiO_3$ 体系则表现出 AFD 占主导作用的复杂氧转和倾斜模式. 不同的是，$CaTiO_3$ 体系 FE 模由于 AFD 模的抑制并不表现出来，而 $CdTiO_3$ 体系则由于氧八面体倾转程度较大，出现了 AFD 模增强 FE 模的现象，这一 FE 模由 Cd-O 和 Ti-O 共同贡献. 因此，我们看到 A 位离子半径对于调控 AFD 和 FE 之间是竞争或合作起到了非常重要的作用.

晶格失配应变、人工超晶格和化学掺杂等方法都可以对 FE 和 AFD 模式之间的相对强度进行调控，进而显著改变材料的铁电和介电性能. 总结而言，FE 模的调控相对直接，即体系引入越强的 FE 模则会表现出越强的铁电性. 而 AFD 对于 FE 的调控则较为复杂，并且大部分情况下会抑制 FE 模式. 不过，人工超晶格的界面处 AFD 模对 FE 模可起到杂化协同作用.

高效地调控钙钛矿的铁电性质是一个具有重要基础科学意义和应用价值的研究课题，密度泛函理论计算已经被广泛地应用于钙钛矿材料的几何结构、电子结构等物理性质的研究，对于预测新材料和解释机制等方面都取得了巨大的成功. 然而，目前广泛应用的密度泛函理论在定量精确描述上仍然有待继续提高. 一个重要原因是对原胞体积低估(LDA)或高估(GGA)的问题，即使泛函对体积做了很好的修正，但是也往往并不能很好地预言 FE 模和 AFD 模. 我们最近的研究发现，考虑电子多体相互作用高阶效应的随机相近似 random phase approximation (RPA)方法对于描述低温相的体积和 FE 模有较大提升[74]，并且与已有的实验报道结果取得了较好的吻合.

参 考 文 献

[1] B. Jaffe, *Piezoelectric ceramics* (Elsevier, 2012), Vol. 3.

[2] Y. Li-Juan, W. Ling-Zhi, and D. Shuai, *Chin. Phys. B.*, **24** (2015), 127702.

[3] Y. Lin, L. Zhang, and J. Yu, Journal of Materials Science: *Mater. Electron.*, **26**(2015), 8432.

[4] J. Yu, F.-f. An, and F. Cao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53** (2014), 051501.

[5] F. Jona, G. Shirane, and F. *Crystals*, Inc., New York (1993).

[6] Z. Yan, Y. Guo, G. Zhang, and J. M. Liu, *Adv. Mater.*, **23**(2011), 1351.

[7] T. Kutty and S. Philip, *Mat. Sci. Eng. B.*, **33**(1995), 58.

[8] M. Lancaster, J. Powell, and A. Porch, *Supercond. Sci. Tech.*, **11**(1998), 1323.

[9] F. Liu *et al.*, *Adv. Mater.*, **28**(2016), 7768.

[10] R. C. Ewing and W. Lutze, *Ceram. Int.*, **17** (1991), 287.

[11] Y. Yang, M. Stengel, W. Ren, X. Yan, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. B.*, **86**(2012), 144114.

[12] J. Íñiguez, P. Zubko, I. Luk'yanchuk, and A. Cano, *Nat. Rev. Mater.*, **1** (2019).

[13] B. Peng *et al.*, *Adv. Electron. Mater.*, **1** (2015), 1500052.

[14] Y. Chen *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **107**(2018), 456.

[15] Y. Yang, W. Ren, D. Wang, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.*, **109**(2012), 267602.

[16] C. J. Fennie and K. M. Rabe, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006), 267602.

[17] W. Ren, Y. Yang, O. Diéguez, J. Íñiguez, N. Choudhury, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013), 187601.

[18] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **14**(1926), 477.

[19] R. D. Shannon, *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, **32**(1976), 751.

[20] R. Ali and M. Yashima, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005), 2867.

[21] H. F. Kay and P. Vousden, The London, Edinburgh, and Dublin *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **40** (1949), 1019.

[22] G. Shirane, J. Axe, J. Harada, and J. Remeika, *Phys. Rev. B.*, **2**(1970), 155.

[23] P. Fleury, J. Scott, and J. Worlock, *Phys. Rev. Lett.*, **21** (1968), 16.

[24] B. J. Kennedy, Q. Zhou, S. Zhao, F. Jia, W. Ren, and K.

S. Knight, *Phys. Rev. B.*, **96**(2017), 214105.

[25] Y. Yang, B. Xu, C. Xu, W. Ren, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. B.*, **97**(2018), 174106.

[26] C. J. Howard and H. T. Stokes, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **54**(1998), 782.

[27] A. Glazer, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, **31**(1975), 756.

[28] R. Viana, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, R. Böhmer, and A. Loidl, *Phys. Rev. B.*, **50**(1994), 601.

[29] J. Han, F. Wan, Z. Zhu, and W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **90**(2007), 031104.

[30] V. Lemanov, A. Sotnikov, E. Smirnova, M. Weihnacht, and R. Kunze, *Solid State Commun.*, **110**(1999), 611.

[31] C. Eisenschmidt, H. Langhammer, R. Steinhausen, and G. Schmidt, *Ferroelectrics*, **432**(2012), 103.

[32] R. Nelmes, R. Piltz, W. Kuhs, Z. Tun, and R. Restori, *Ferroelectrics*, **108**(1990), 165.

[33] B. Meyer, J. Padilla, and D. Vanderbilt, *Faraday Discussions*, **114**(1999), 395.

[34] G. L. Catchen, S. J. Wukitch, D. M. Spaar, and M. Blaszkiewicz, *Phys. Rev. B.*, **42**(1990), 1885.

[35] S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass, and W. Schulze, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **43**(1987), 1668.

[36] J. Perez-Mato, D. Orobengoa, and M. Aroyo, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, **66**(2010), 558.

[37] D. Orobengoa, C. Capillas, M. I. Aroyo, and J. M. Perez-Mato, *J. Appl. Crystallogr.*, **42**(2009), 820.

[38] K. Miura and M. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(1998), 6451.

[39] R. E. Cohen, *Nature*, **358**(1992), 136.

[40] J. M. Rondinelli, A. S. Eidelson, and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B.*, **79**(2009), 205119.

[41] I. A. Kornev, L. Bellaiche, P.-E. Janolin, B. Dkhil, and E. Suard, *Phys. Rev. Lett.*, **97**(2006), 157601.

[42] U. Aschauer and N. A. Spaldin, *J. Phys. Condens. Matter.*, **26**(2014), 122203.

[43] Y. Inaguma, M. Yoshida, and T. Katsumata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008), 6704.

[44] T. Gu, T. Scarbrough, Y. Yang, J. Íñiguez, L. Bellaiche, and H. Xiang, *Phys. Rev. Lett.*, **120**(2018), 197602.

[45] R. Yu and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 4067.

[46] P. S. H. Ghosez, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, *Ferroelectrics*, **206**(1998), 205.

[47] C. Perry, R. Currat, H. Buhay, R. Migoni, W. Stirling, and J. Axe, *Phys. Rev. B.*, **39**(1989), 8666.

[48] W. Zhong, D. Vanderbilt, and K. Rabe, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1861.

[49] M. Sepliarsky, R. Migoni, and M. Stachiotti, *Comp. Mater. Sci.*, **10**(1998), 51.

[50] Q. Zhang, T. Cagin, and W. A. Goddard, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103**(2006), 14695.

[51] P. Ghosez, E. Cockayne, U. Waghmare, and K. Rabe, *Phys. Rev. B.*, **60**(1999), 836.

[52] W. Zhong and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 2587.

[53] R. Martoňák and E. Tosatti, *Phys. Rev. B.*, **49**(1994), 12596.

[54] A. Narayan, A. Cano, A. V. Balatsky, and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* **18**(2019), 223.

[55] J. Bednorz and K. Müller, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 2289.

[56] T. Wei, C. Zhu, K. Wang, H. Cai, J. Zhu, and J.-M. Liu, *J. Appl. Phys.*, **103**(2008), 124104.

[57] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y. Shan, and T. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.*, **82**(1999), 3540.

[58] J. Haeni *et al.*, *Nature*, **430**(2004), 758.

[59] R. Wahl, D. Vogtenhuber, and G. Kresse, *Phys. Rev. B.*, **78**(2008), 104116.

[60] C. Ederer and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.*, **95**(2005), 257601.

[61] A. Devonshire, *Adv. Phys.*, **3**(1954), 85.

[62] N. Pertsev, A. Tagantsev, and N. Setter, *Phys. Rev. B.*, **61**(2000), R825.

[63] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and P. Ghosez, *Nature*, **452**(2008), 732.

[64] 翁亚奎,董帅.钙钛矿超晶格的演生磁电物性,物理学进展,**38**(05)(2018), 181-199..

[65] T. Shimuta, O. Nakagawara, T. Makino, S. Arai, H. Tabata, and T. Kawai, *J. Appl. Phys.*, **91**(2002), 2290.

[66] S. Rios, A. Ruediger, A. Jiang, J. Scott, H. Lu, and Z. Chen, *J. Phys. Condens. Mat.*, **15**(2003), L305.

[67] 赵国栋, 杨亚利, and 任伟,物理学报,**67**(2008), 157504.

[68] J. Neaton and K. Rabe, *Appl. Phys. Lett.*, **82**(2003), 1586.

[69] H. Wang, J. Wen, D. J. Miller, Q. Zhou, M. Chen, H. N. Lee, K. M. Rabe, and X. Wu, *Phys. Rev. X.* **6**(2016), 011027.

[70] J. Neaton, C. Ederer, U. Waghmare, N. Spaldin, and K. Rabe, *Phys. Rev. B.* **71**(2005), 014113.

[71] P. V. Balachandran, D. Xue, and T. Lookman, *Phys. Rev. B.* **93**(2016), 144111.

[72] X. Cheng and M. Shen, *Solid State Commun.*, **141**(2007), 587.

[73] D. Fu, M. Itoh, S.-y. Koshihara, T. Kosugi, and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. L.* **100**(2008), 227601.

[74] F. Jia, G. Kresse, C. Franchini, P. Liu, J. Wang, A. Stroppa, and W. Ren, (to be submitted).