

# 铋层状共生结构铁电体 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ 的第一性原理计算

刘 峰<sup>1,2</sup>, 陆毅青<sup>1</sup>, 李永祥<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 铋层状共生结构铁电体  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  具有天然的超晶格结构。采用基于密度泛函(DFT)的第一性原理计算对  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  及其相关化合物进行了研究。计算得到  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  的生成焓为  $-56.21$  eV, 带隙为  $0.796$  eV, 而对于组成单元  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 生成焓分别为  $-30.72$  和  $-43.32$  eV, 带隙分别为  $2.535$  和  $2.436$  eV。分析表明, 共生结构  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  相对于同组分的组成单元处于热力学亚稳态, 其钙钛矿层是电子电导的主要影响因素, 带隙相对于组成单元减小也是源于钙钛矿层的导带底的下移。

**关 键 词:**  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ; 共生结构铁电体; 第一性原理; 生成焓; 带隙

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## First-principles Study of Intergrowth Bismuth Layer-structured Ferroelectric $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$

LIU Feng<sup>1,2</sup>, LU Yi-Qing<sup>1</sup>, LI Yong-Xiang<sup>1</sup>

(1. The Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Intergrowth bismuth layer-structured ferroelectric  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  material (*i*BTN) is a natural super lattice structure with excellent properties. Ferroelectric *i*BTN and parent compounds  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTN) and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) were studied with first-principles method based on density functional theory (DFT). The band structures and the density of states of different compounds were calculated based on their optimized structures. The enthalpy of formation and band gaps of *i*BTN, BTN and BiT are  $-56.21$ ,  $-30.72$ ,  $-43.32$  eV and  $0.796$ ,  $2.535$ ,  $2.436$  eV, respectively. The analysis shows that the intergrowth structure *i*BTN stays at a thermodynamic metastable state in relative to BTN and BiT. The electronic conductivity of *i*BTN is mainly depended on the perovskite layers, and the narrowed band gap is attributed to the down shift of the bottom of the conduction band. Detailed partial density of states of *i*BTN shows that different perovskite layers have different effects on the conduction band which suggests that the electrons choose their transportation channels in this material. This study can improve the understanding of the intergrowth mechanism and the influence between the structure and the electronic properties of *i*BTN.

**Key words:**  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ; intergrowth bismuth layer-structured ferroelectric; first-principles; enthalpy of formation; band gap

Aurivillius1950 年首先发现了铋层状结构铁电材料<sup>[1]</sup>。该类材料的化学通式为  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ ,  $m$  为每两个相邻  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  层之间包含的氧八面体的层数。不同层数  $m$  的铋层状化合物可以沿  $c$  轴交替共生, 形成一种超晶格结构, 这种结构称为铋层状共生结构化合物。例如, 由

$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  ( $m=2$ , BTN)和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m=3$ , BiT), 沿  $c$  轴交替共生形成  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  (*i*BTN)。铋层状结构材料不仅具有居里温度高、介电常数低、老化率低、介电击穿强度高、谐振频率的时间和温度稳定性好、机械品质因数较高和易烧结等特点, 在高温和高频领域有广阔的应用前景, 而且在自发极化翻转

收稿日期: 2012-12-03; 收到修改稿日期: 2013-02-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50932007); 上海市优秀学科带头人(10XD1404700)

National Natural Science Foundation of China (50932007); Program of Shanghai Subject Chief Scientist (10XD1404700)

作者简介: 刘 峰(1987-), 男, 博士研究生. E-mail: liufeng@student.sic.ac.cn

通讯作者: 李永祥, 研究员. E-mail: yxli@mail.sic.ac.cn

时不存在疲劳效应, 是用于非易失性铁电存储器 (FeRAM) 的理想材料<sup>[2-4]</sup>。此外, 铋层状共生结构化合物由于具有丰富的结构和物理性质, 在基础研究领域也备受关注。

本工作利用第一性原理计算的方法研究  $i\text{BTN}$  的热力学稳定性和电子结构, 为其共生机制的探讨以及电子结构对电学性质的影响提供理论依据。

1 第一性原理计算

材料研究的传统方法试验周期长, 结果随机性大, 需要投入大量人力物力。近十几年来兴起的第一性原理计算研究不仅避免了上述缺点, 而且可设计性强, 同时可以从理论上对材料的性质做出合理解释, 为人们的研究提供明确指导。

1.1 计算基础

密度泛函理论(DFT)将多体体系的各种物理量与电子密度相关联, 并采用电子密度表示, 因此采用电子密度取代理论计算中的多电子体系波函数<sup>[5-6]</sup>, 使实际的理论计算成为可能。第一性原理计算是基于量子力学理论, 除了基本物理参数以外不需要引入经验参数, 通过密度泛函理论来计算预测体系的性质和微观状态的方法。

1.2 计算细节

采用固体物理 Castep 模块<sup>[7]</sup>, 相关参数设置如下: 采用广义梯度近似(GGA)处理的 PBE 赝势, 电子能量截断值取为 400 eV, 第一布里渊区格点取  $6 \times 6 \times 1$ , 迭代收敛条件分别为能量变化小于  $2 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子力小于 0.5 eV/nm, 原子位移变化小于  $2 \times 10^{-4}$  nm, 电子能量收敛阈值小于  $2 \times 10^{-6}$  eV/atom。

2 计算结果和讨论

2.1 结构优化

所有相关的结构都采用几何优化得到其稳定结

构, 同时计算出它们的总能。表 1 给出了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的优化结果和文献参考值。原始结构所采用的晶胞参数全部来自于文献报告的结果<sup>[8-13]</sup>。 $i\text{BTN}$  采用正交结构(I2cm)<sup>[8]</sup>, 如图 1 所示。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  有四种相结构( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$  和  $\gamma$ ), 优化采用最稳定的  $\alpha$  相结构<sup>[9]</sup>。类似的,  $\text{TiO}_2$  有三种晶型(金红石、锐钛矿和板钛矿), 这里采用金红石结构<sup>[12]</sup>。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  采用 T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  结构<sup>[13]</sup>。

2.2 生成焓

在合成  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  的过程中, 避免  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的形成是非常重要的。为了根据原子化学势确定合适的合成条件, 我们基于不同化合物的总能(每个化学式单元)和组成元素的总能(每个原子)计算了它们的生成焓<sup>[14]</sup>。生成焓的计算依据由方程式(1~6)给出:

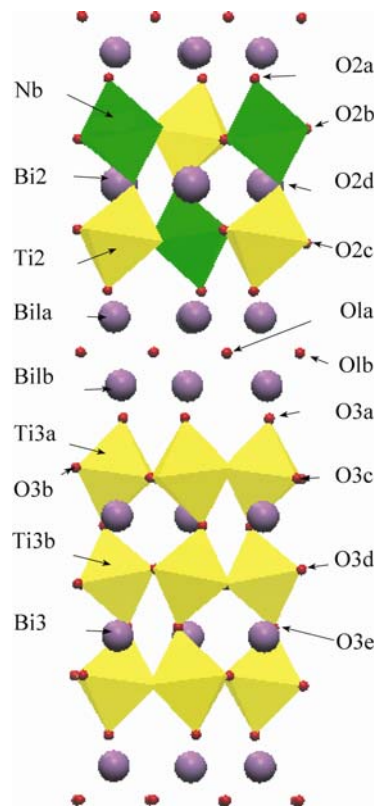


图 1  $i\text{BTN}$  的原子位置示意图  
Fig. 1 The orthorhombic structure of  $i\text{BTN}$  along [100]

表 1 优化得到  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  晶格参数与文献的对比  
Table 1 The calculated parameters of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and comparison with published literatures

|                 | Optimized        |            |             | Reference[14] |            |             |
|-----------------|------------------|------------|-------------|---------------|------------|-------------|
|                 | Experimental[15] | Calculated | Deviation/% | Experimental  | Calculated | Deviation/% |
| $a/\text{nm}$   | 0.5448           | 0.5490     | +0.77       | 0.5444        | 0.5528     | +1.54       |
| $b/\text{nm}$   | 0.5411           | 0.5443     | +0.59       | 0.5409        | 0.5451     | +0.01       |
| $c/\text{nm}$   | 3.2830           | 3.3074     | +0.74       | 3.2843        | 3.3196     | +1.08       |
| $V/\text{nm}^3$ | 0.967800         | 0.988333   | +2.12       | 0.967099      | 1.000317   | +3.44       |
| $a/b^*$         | 1.007            | 1.009      | +0.20       | 1.007         | 1.014      | +0.76       |

\* The axial ratio ( $a/b$ ) describes the orthorhombicity of the structures

$$\Delta H_f(\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}) = E_T(\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}) - [7E_T(\text{Bi}) + 4E_T(\text{Ti}) + E(\text{Nb}) + 21/2 E_T(\text{O}_2)] \quad (1)$$

$$\Delta H_f(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}) = E_T(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}) - [4E_T(\text{Bi}) + 3E_T(\text{Ti}) + 6E_T(\text{O}_2)] \quad (2)$$

$$\Delta H_f(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9) = E_T(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9) - [3E_T(\text{Bi}) + E_T(\text{Ti}) + E_T(\text{Nb}) + 9/2 E_T(\text{O}_2)] \quad (3)$$

$$\Delta H_f(\text{TiO}_2) = E_T(\text{TiO}_2) - [E_T(\text{Ti}) + E_T(\text{O}_2)] \quad (4)$$

$$\Delta H_f(\text{Bi}_2\text{O}_3) = E_T(\text{Bi}_2\text{O}_3) - [2E_T(\text{Bi}) + 3/2 E_T(\text{O}_2)] \quad (5)$$

$$\Delta H_f(\text{Nb}_2\text{O}_5) = E_T(\text{Nb}_2\text{O}_5) - [2E_T(\text{Nb}) + 5/2 E_T(\text{O}_2)] \quad (6)$$

生成焓的计算使用的是在 0 K 下的总能, 假设随着温度的变化, 其值不会发生大的改变。

由于氧分子的总能不能按照周期性的结构计算得到, 因此我们根据热力学生成焓间接计算氧分子的总能。表 2 是氧分子总能的结果, 根据不同氧化物计算出值的偏差小于 0.1%, BiT、BTN 和 iBTN 的生成焓所采用的氧分子总能基于三者的平均值。表 3 列出了 iBTN 和其他相关化合物的生成焓数据。共生结构铁电体 iBTN 相对于其组成单元 BiT 或 BTN, 生成焓更小, 处在热力学相对稳定的状态, 但和同组成的 BiT 和 BTN 相比, 处在较高的位置。因此, 共生结构 iBTN 在热力学上处在亚稳态, 同组成的 BiT 和 BTN 相更为稳定, 这解释了实验上随着温度的升高, 首先生成

BiT 和 BTN, 然后在较高温度下生成共生结构的现象<sup>[19]</sup>。

## 2.3 电子结构

图 2 显示了结构优化后的 iBTN、BTN 和 BiT 三种结构的态密度。iBTN 的带隙为 0.796 eV, 其组成单元 BTN 和 BiT 的带隙为 2.535 和 2.436 eV。共生结构铁电体 iBTN 的带隙小于其组成单元 BiT 和 BTN, 这主要是由于导带下移所造成的。

图 3 给出了共生结构铁电体 iBTN 的态密度和不同元素的分态密度。价带由 O2p、Ti5d、Nb5d、Bi6s 和 Bi6p 态所组成, 其中 O 的 2p 态起主导作用; 导带主要是由于 Ti 和 Bi 的作用, 其中 Ti 起大部分作用, 而[TiO<sub>4</sub>]是钙钛矿层的主要组成单元, 说明钙钛矿层对导带的影响可能是决定性的。

为了进一步分析态密度的构成, 对 iBTN 中不同的原子作了分态密度图, 如图 4 所示。

图 4(a)是不同 Bi 原子的分态密度图, 在 Bi 原子中, 两层钙钛矿层中 Bi2 原子和三层钙钛矿层中 Bi3 原子对导带影响占主导, 这再次确定了钙钛矿层是影响导带的主要因素, 而铋氧层中的 Bi 影响极其有限。在导带的主要贡献者 Ti 原子中, 三层钙钛矿中间层的 Ti 原子(Ti3b)的影响最大, 这预示着电子在传输过程中会有优先选择的通道, 如图 4(b)。钙钛矿中 Bi 原子(Bi2 和 Bi3)导带底相对于铋氧层中 Bi 限。在导带的主要贡献者 Ti 原子中, 三层钙钛矿中

表 2 采用不同氧化物计算得到的氧分子总能  
Table 2 Calculated energy of oxygen with different oxides

|                                | Total energy/eV | Formation enthalpy/eV <sup>[16]</sup> | Energy oxygen/eV | Deviation/% |
|--------------------------------|-----------------|---------------------------------------|------------------|-------------|
| Ti                             | -1603.104       |                                       |                  |             |
| TiO <sub>2</sub>               | -2481.476       | -9.784                                | -868.578         | 0.04        |
| Bi                             | -151.275        |                                       |                  |             |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -1613.026       | -5.948                                | -869.686         | 0.09        |
| Nb                             | -1551.627       |                                       |                  |             |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | -5294.225       | -19.687                               | -868.522         | 0.05        |

表 3 计算得到的一些化合物的生成焓  
Table 3 Calculated energy of oxygen with different oxides

| Compound  | Formation enthalpy/eV   |
|---|---|
| TiO <sub>2</sub>                                  | -9.43 (-9.79 E <sup>[16]</sup> , -10.36 T <sup>[17]</sup> , -9.13 T <sup>[14]</sup> ) |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | -7.08 (-6.34 T <sup>[18]</sup> , -6.66 T <sup>[14]</sup> )                            |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                    | -18.67 (-19.69 E <sup>[16]</sup> )  |
| Bi <sub>3</sub> TiNbO <sub>9</sub>                | -30.72  |
| Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>   | -43.32 (-41.65 T <sup>[14]</sup> )  |
| Bi <sub>7</sub> Ti <sub>4</sub> NbO <sub>21</sub> | -56.21  |

E, means experimental values, T, means theoretical calculation values

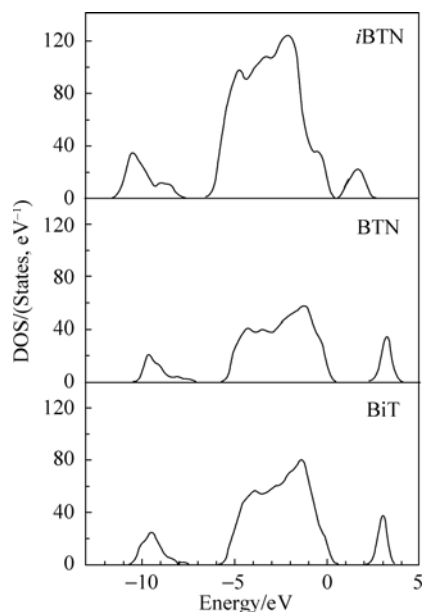


图 2  $i\text{BTN}$ 、 $\text{BTN}$  和  $\text{BiT}$  的态密度  
Fig. 2 Total DOS of  $i\text{BTN}$ ,  $\text{BTN}$  and  $\text{BiT}$

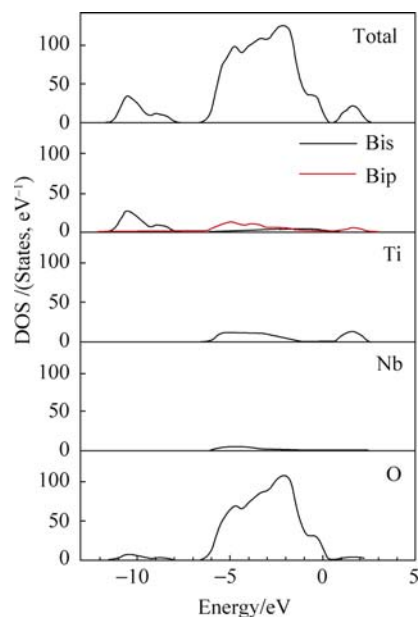


图 3  $i\text{BTN}$  的态密度和不同元素的分态密度  
Fig. 3 DOS and partial DOS for different elements of  $i\text{BTN}$

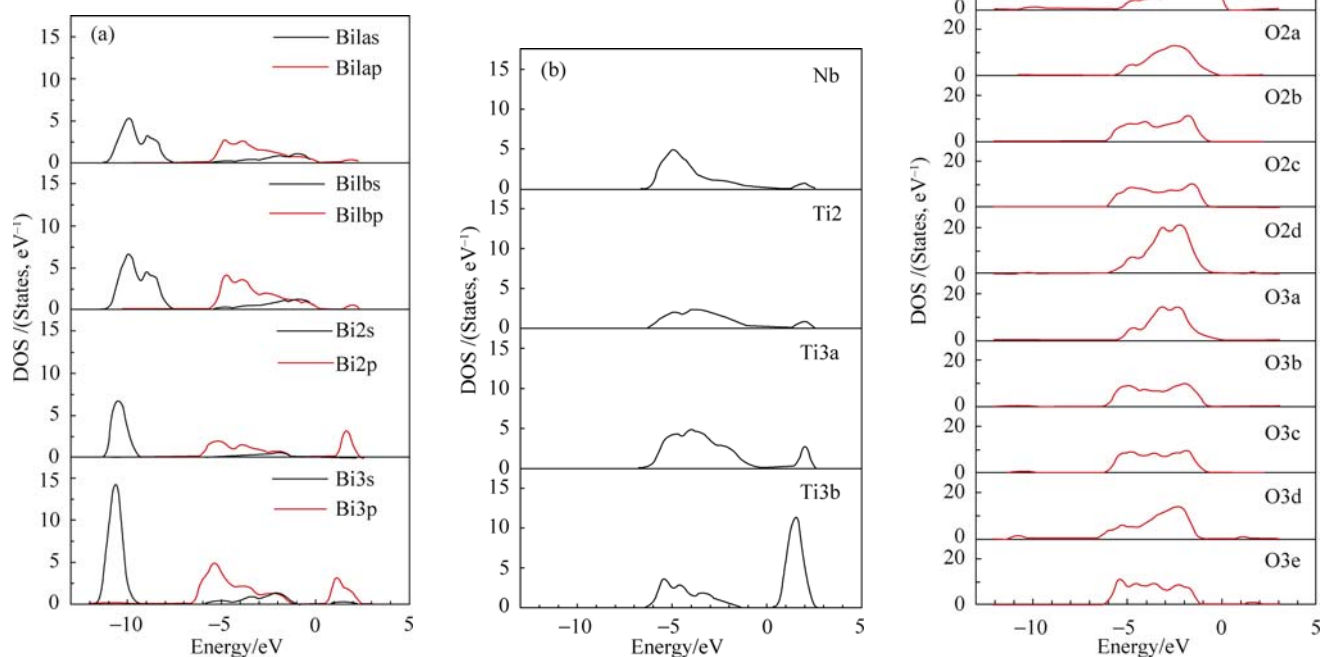


图 4  $i\text{BTN}$  中 Bi 原子(a), Ti 原子和 Nb(b), 以及各 O 原子(c)的分态密度

Fig. 4 Partial DOS for Bi (a), Ti and Nb (b) and O (c) of  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$

间层的 Ti 原子(Ti3b)的影响最大, 这预示着电子在传输过程中会有优先选择的通道, 如图 4(b)。钙钛矿中 Bi 原子(Bi2 和 Bi3)导带底相对于铋氧层中 Bi 原子处于较低的位置, 如图 4(a); 钙钛矿层各中心原子(Ti 和 Nb)也共同参与减小了共生结构的带隙, 见图 4(b)。图 4(c)给出了氧原子的分态密

度图, 二层钙钛矿中 O2(a、b、c 和 d)和三层中 O3(a、b、c、d 和 e)的价带顶比铋氧层中的氧原子 O1(1 和 2)能量位置更低, 事实上, 这和导带底的趋势是一致的, 这再次确定了钙钛矿层同样也是造成共生结构相对于其组成单元带隙减小的影响因素。

### 3 结论

运用第一性原理计算研究了铋层状共生结构铁电体  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  及其相关化合物, 计算得到了它们的生成焓和态密度, 并对热力学稳定性、电子电导和带隙与结构的相互关系进行了阐述, 得到以下结论:

1) 共生结构铁电体  $i\text{BTN}$  相对于同组成的  $\text{BTN}$  和  $\text{BiT}$  在热力学上处于亚稳状态, 这与文献结果是一致的;

2) 电子结构的计算结果表明, 钙钛矿层是材料电子电导的主要影响因素, 铋氧层几乎没有影响;

3) 共生结构  $i\text{BTN}$  的带隙比组成单元都要小, 这个结果虽然有待实验验证, 但深入的计算发现, 钙钛矿层造成了导带底的下移, 从而导致带隙的减小。

### 参考文献:

- [1] Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , *Arkiv for Kemi*, 1950, **1(6)**: 499–512.
- [2] Dearaujo C A P, Cuchiaro J D, McMillan L D, *et al.* Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum-electrodes. *Nature*, 1995, **374(6523)**: 627–629.
- [3] Park B H, Kang B S, Bu S D, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*, 1999, **401(6754)**: 682–684.
- [4] Yi Z G, Li Y X, Wang Y, *et al.* Dielectric and ferroelectric properties of intergrowth  $\text{Bi}_{7-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  ceramics. *Applied Physics Letters*, 2006, **88(15)**: 152909–1–3.
- [5] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 1964, **136(3B)**: B864–B871.
- [6] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 1965, **140(4A)**: A1133–A1138.
- [7] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, *et al.* First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 2005, **220(5/6)**: 567–570.
- [8] Mercurio D, Trolliard G, Hansen T, *et al.* Crystal structure of the ferroelectric mixed aurivillius phase  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ , *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, **2(5)**: 397–406.
- [9] Ivanov S A, Tellgren R, Rundlof H, *et al.* Structural studies of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  by neutron powder diffraction. *Powder Diffraction*, 2001, **16(4)**: 227–230.
- [10] Cucka P, Barrett C S. Crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, and Te in Bi. *Acta Crystallographica*, 1962, **15**: 865–872.
- [11] Milman V, Winkler B, White J A, *et al.* Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: a pseudopotential plane-wave study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, **77(5)**: 895–910.
- [12] Abrahams S C, Bernstein J. Rutile-normal property plot analysis and accurate measurement of crystal structure. *Journal of Chemical Physics*, 1971, **55(7)**: 3206–3211.
- [13] Kato K, Tamura S. Crystal structure of  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ . *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 1975, **31**: 673–677.
- [14] Shah S H, Bristowe P D. Ab initio energetics of lanthanum substitution in ferroelectric bismuth titanate. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2011, **23(15)**: 15902–1–12.
- [15] Dorrian J F, Newnham R E, Kay M I, *et al.* Crystal structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . *Ferroelectrics*, 1971, **3(1)**: 17–27.
- [16] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90<sup>th</sup> Edition. Boca Raton: CRC Press, 2010: 791–804.
- [17] Alahmed Z, Fu H. First-principles determination of chemical potentials and vacancy formation energies in  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ . *Physical Review B*, 2007, **76(22)**: 224101–1–8.
- [18] Carlsson J M, Hellsing B, Domingos H S, *et al.* Theoretical investigation of the pure and Zn-doped alpha and delta phases of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 2002, **65(20)**: .205122–1–10.
- [19] 高翔. 共生铋层状结构铁电体  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  的微结构研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士论文, 2011.